

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Física I**



**FOTODISOCIACIÓN EN TIEMPO REAL DE  
MOLÉCULAS Y AGREGADOS CON PULSOS  
LÁSER FEMTOSEGUNDOS Y TÉCNICAS DE  
IMÁGENES DE IONES.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Judith Durá Díez**

Bajo la dirección de los doctores

Rebeca de Nalda Mínguez  
Luis Bañares Morcillo

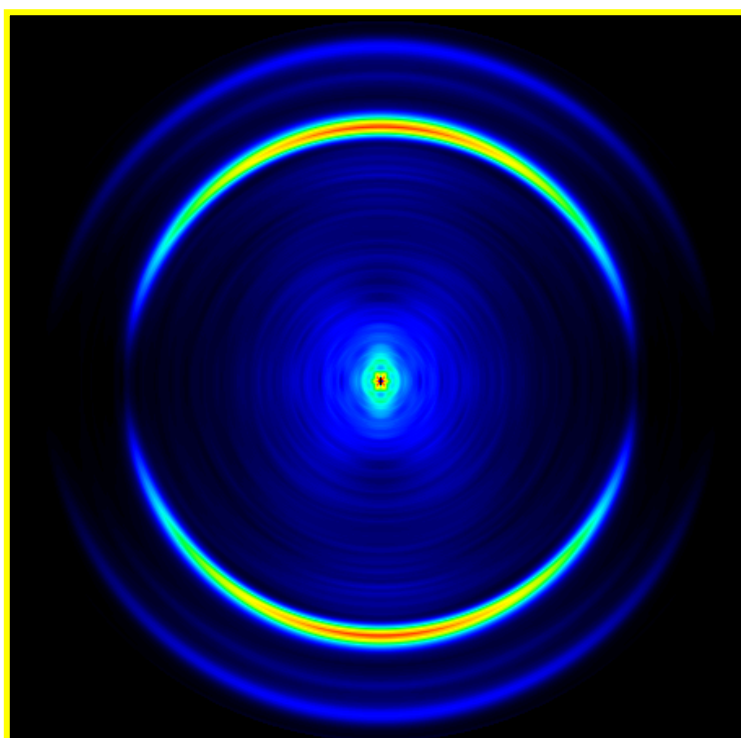
**Madrid, 2010**

**ISBN: 978-84-693-7847-2**

**© Judith Durá Díez, 2010**



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I**



Fotodisociación en tiempo real de moléculas  
y agregados con pulsos láser de  
femtosegundos y técnicas de imágenes de  
iones

**Judith Durá Díez**

Madrid, 2009



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I



**Fotodisociación en tiempo real de moléculas y  
agregados con pulsos láser de femtosegundos  
y técnicas de imágenes de iones**

Memoria presentada por  
**Judith Durá Díez**

Para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias Químicas**

Directores  
**Dra. Rebeca de Nalda Mínguez**  
**Dr. Luis Bañares Morcillo**

Noviembre 2009



*Para Alberto,*



# Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I y en el CAI de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundo de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los Dres. Rebeca de Nalda Mínguez, Científico Titular del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC, y Luis Bañares Morcillo, Catedrático del Departamento de Química Física I, en el marco de la Unidad Asociada “Química Física Molecular” entre el Departamento de Química Física I y los Institutos de Estructura de la Materia y de Química Física Rocasolano del CSIC.

La primera mención en estos agradecimientos va dirigida a mis directores de Tesis, la Dra. Rebeca de Nalda y el Dr. Luis Bañares, sin cuya orientación y ayuda inestimable esta Tesis no habría sido posible. Rebeca, gracias por todos los conocimientos que con paciencia me has ido transmitiendo a lo largo de estos cuatro años de trabajo, por tener siempre tiempo para mi infinidad de dudas, científicas y personales, y por ser un ejemplo a nivel humano y profesional para mí. Luis, cómo agradecer la dedicación al cien por cien a la investigación, la preocupación constante por el desarrollo del laboratorio o la inagotable sed de nueva ciencia; no se puede agradecer con palabras tu esfuerzo y dedicación a esta Tesis Doctoral y cómo has inculcado con acierto en mí valores tan importantes como el trabajo duro o el afán de superación. Rebeca, Luis, gracias por ser mis directores.

He de agradecer de manera especial a las personas que han contribuido con su trabajo a la finalización de éste, como han sido María Eugenia Corrales, sin cuyo esfuerzo final en el trabajo de laboratorio y posterior análisis esta investigación no tendría la forma que hoy tiene, Gregory Gitzinger, por su colaboración en el laboratorio en este mismo sentido y al Dr. Vincent Lorient, por su colaboración en el análisis de los resultados del Capítulo 4 de este trabajo.

Se merece igualmente un caluroso agradecimiento a Valentín Guadaño y todo el equipo de LASING S. A., por hacer que el sistema láser de femtosegundos estuviese siempre en perfecto estado de funcionamiento con la mejor precisión posible.

Andrés y Jesús, mis compañeros de despacho, de risas, de discusiones; gracias chicos por hacerme la estancia tan agradable. A Jesús, quien se convirtió en el Dr. Jesús G. Izquierdo en este tiempo, he de agradecerle su trabajo en el diseño de nuevo software, con el cual la adquisición de datos y análisis de los mismos ha permitido una mejor optimización del tiempo de trabajo. Andrés, gracias por tener cada mañana una gran sonrisa.

---

A los Dres. Gabriel Amaral y Luis Rubio les agradezco las largas discusiones que han ampliado mis conocimientos y ayudado a la comprensión de muchos resultados; sin embargo, a los que verdaderamente debo agradecer, son a Gabriel y a Luis, a las personas que hay detrás de los títulos de Doctor, por ser los mejores amigos que jamás me pude imaginar. Habéis sido mis hermanos mayores (¡a veces los pequeños!), mis confidentes, mi motivo de alegría y de enfado, mis amigos. Como dijo “alguien”, gracias por tener tanto de lo que agradeceros.

A los Dres. Javier Aoiz y Enrique Verdasco, por su apoyo durante todo el desarrollo de la Tesis Doctoral, sus consejos y su ayuda. A la Dra. Marta Menéndez debo agradecerle de igual modo su ayuda y consejos, pero sobre todo, el tener siempre la puerta abierta para escuchar a una estudiante de doctorado cada vez que se cabreaba con el mundo.

A la gente del Taller Mecánico, Florentino, Domingo, Agapito,... por ser una parte importante en el desarrollo experimental de este trabajo.

Para mi madre, Valle, y mis hermanas, Natalia y Noelia, tendría infinitas palabras de agradecimiento, ya que nunca me faltó su apoyo incondicional, comprensión y cariño. Siempre han tenido una palabra agradable para regalarme y no han dejado que mi ánimo decayera, incluso en los peores momentos para todas. Sois muy importantes en mi vida. Así mismo, en este agradecimiento he de incluir al resto de mi familia, mis tías (Adela y M<sup>a</sup> José), abuela, tíos,... por animarme en todo momento en este camino.

Qué voy a decir de quien ha estado viviendo en primera persona este trabajo de Tesis Doctoral conmigo, de quien no se ha separado de mi lado en este tiempo, de quien ha estado esperando pacientemente a que hiciera “la ultima medida” o escribiera “el último párrafo”, de quien me ha apoyado en todas mis decisiones y nunca me ha fallado, en definitiva de quien me robó el corazón y lo tiene a buen recaudo. Alberto, gracias por todo.

Podría enumerar cada una de las personas que han puesto su granito de arena durante estos últimos años (Bea, Ester, Raquel, “Valdemoreños”, María, Toria, Quique...), pero son muchas aquellas que de un modo u otro han contribuido a la realización de este trabajo, por eso a todas ellas, con disculpas previas por no mencionaros a todos, gracias.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de los proyectos CTQ2005-08493-C02-01, CTQ2008-02578 y el programa Consolider *Science and Applications of Ultrafast Ultraintense Lasers (SAUUL)* número CSD2007-00013 y una beca predoctoral de Unidades Asociadas-CSIC.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

<b>Introducción General.....</b>	<b>9</b>
<b>1.1. Fotodisociación molecular.....</b>	<b>16</b>
1.1.1. Formación de las esferas de Newton.....	24
1.1.2. Cinemática de la fotodisociación molecular.....	26
1.1.3. Distribución angular de los productos.....	28
1.1.4. Métodos experimentales aplicados a la fotodisociación molecular.....	31
1.1.5. Cartografía de velocidades con imágenes de iones.....	33
1.1.5.1. Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión.....	35
1.1.5.2. Anisotropía y distribución de velocidades de las imágenes.....	41
<b>1.2. Femtoquímica.....</b>	<b>44</b>
1.2.1. Cinética y dinámica. Una breve revisión histórica.....	44
1.2.2. Espectroscopía del estado de transición en la escala de los femtosegundos...	49
<b>1.3. Bibliografía.....</b>	<b>57</b>

## CAPÍTULO 2

<b>Sistema Experimental.....</b>	<b>59</b>
<b>2.1. Sistema láser de femtosegundos y montajes ópticos.....</b>	<b>64</b>
2.1.1. Oscilador láser de femtosegundos de <i>Ti:Zafiro</i> .....	66
2.1.2. Amplificador regenerativo.....	70
2.1.3. Generador de segundo y tercer armónicos.....	74
2.1.4. Amplificador óptico paramétrico (OPA).....	76
2.1.5. Caracterización de los pulsos láser de femtosegundos.....	79
2.1.6. Montajes ópticos.....	82
<b>2.2. Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones.....</b>	<b>88</b>
2.2.1. Descripción general de la máquina.....	88
2.2.2. Sistema de detección de imágenes de iones con cartografía de velocidades ( <i>velocity mapping</i> ).....	94

---

2.2.3. Calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones.....	98
2.2.4. Resolución del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones.....	105
2.2.5. Sincronización del experimento y adquisición de datos.....	109
<b>2.3. Bibliografía.....</b>	<b>113</b>

## CAPÍTULO 3

<b>Fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I.....</b>	<b>113</b>
<b>3.1. Introducción.....</b>	<b>117</b>
<b>3.2. Fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I en la banda A con detección resonante.....</b>	<b>130</b>
3.2.1. Detección resonante del fragmento CH <sub>3</sub> en el estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ).....	132
3.2.1.1. <i>Detalles experimentales</i> .....	132
3.2.1.2. <i>Resultados</i> .....	135
3.2.2. Detección resonante del fragmento CH <sub>3</sub> vibracionalmente excitado en el modo <i>paraguas</i> ( $\nu_2=1,2$ ).....	147
3.2.2.1. <i>Detalles experimentales</i> .....	148
3.2.2.2. <i>Resultados</i> .....	148
3.2.3. Comparación de resultados de fragmentos CH <sub>3</sub> con distinto grado de excitación vibracional.....	160
3.2.4. Detección resonante de los fragmentos I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> ) y I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> ).....	164
3.2.4.1. <i>Detalles experimentales</i> .....	164
3.2.4.2. <i>Resultados</i> .....	165
3.2.5. Medidas fuera de resonancia.....	179
3.2.5.1. <i>Detalles experimentales</i> .....	180
3.2.5.2. <i>Resultados</i> .....	181
3.2.6. Discusión.....	183
3.2.6.1. <i>Cálculos teóricos de paquetes de onda de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm y comparación con los resultados experimentales</i> .....	185
3.2.6.2. <i>Resultados experimentales en la detección de CH<sub>3</sub>(<math>\nu_1=1</math>)</i> .....	197

3.2.6.3. Resultados experimentales en la detección del átomo de yodo, $I(^2P_{3/2})$ y $I^*(^2P_{1/2})$ .....	199
3.2.6.4. Resultados experimentales en medidas fuera de resonancia.....	202
3.2.7. Conclusiones.....	203
<b>3.3. Fotodisociación en tiempo real de <math>\text{CH}_3\text{I}</math> en la banda A con detección no resonante.....</b>	<b>205</b>
3.3.1. Experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional con detección no resonante.....	206
3.3.1.1. Detalles experimentales.....	206
3.3.1.2. Resultados.....	208
3.3.2. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento $\text{CH}_3^+$ .....	212
3.3.2.1. Detalles experimentales.....	212
3.3.2.2. Resultados.....	212
3.3.3. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento $\text{CD}_3^+$ .....	235
3.3.3.1. Resultados.....	235
3.3.4. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento $\text{I}^+$ .....	244
3.3.4.1. Resultados.....	244
3.3.5. Discusión.....	251
3.3.5.1. Dinámica de estados iónicos y estados de Rydberg del $\text{CH}_3\text{I}$ .....	252
3.3.5.2. Dinámica de especies transitorias en la fotodisociación del $\text{CH}_3\text{I}$ en la banda A.....	257
3.3.6. Conclusiones.....	264
<b>3.4. Bibliografía.....</b>	<b>266</b>
 <b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>Fotodisociación en tiempo real de agregados de yoduro de metilo:</b>	
<b><math>(\text{CH}_3\text{I})_2</math>.....</b>	<b>269</b>
<b>4.1. Introducción.....</b>	<b>275</b>
<b>4.2. Experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional.....</b>	<b>287</b>
4.2.2. Resultados para $\lambda_{\text{sonda}} = 802 \text{ nm}$ .....	288

---

4.2.3. Resultados para $\lambda_{\text{sonda}} = 333.5 \text{ nm}$ .....	293
<b>4.3. Cartografía de velocidades con imágenes de iones del fragmento CH<sub>3</sub>.....</b>	<b>297</b>
4.3.1. Cartografía de velocidades del fragmento CH <sub>3</sub> sin excitación vibracional...	297
4.3.2. Cartografía de velocidades del fragmento CH <sub>3</sub> con excitación vibracional en el modo <i>paraguas</i> .....	308
<b>4.4. Cartografía de velocidades con detección resonante del átomo de yodo.....</b>	<b>321</b>
4.4.1. Detalles Experimentales.....	321
4.4.2. Resultados.....	321
<b>4.5. Discusión.....</b>	<b>338</b>
4.5.1. Cartografía de velocidades de fragmentos CH <sub>3</sub> ( $\nu$ ).....	338
4.5.2. Cartografía de velocidades de fragmentos I( $^2P_{3/2}$ )/I*( $^2P_{1/2}$ ) .....	344
4.5.3. Mecanismo de fotodisociación del dímero (CH <sub>3</sub> I) <sub>2</sub> .....	349
<b>4.6. Conclusiones.....</b>	<b>352</b>
<b>4.7. Bibliografía.....</b>	<b>354</b>

## **CAPÍTULO 5**

<b>Conclusiones Generales.....</b>	<b>353</b>
<b>Publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral.....</b>	<b>357</b>
<b>Contribuciones a Congresos relacionados con la Tesis Doctoral.....</b>	<b>359</b>



# CAPÍTULO 1

## Introducción General



---

Este trabajo de Tesis Doctoral contiene un estudio fundamentalmente experimental sobre la disociación de sistemas moleculares sencillos ( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CD}_3\text{I}$ ) y agregados de ellos. El proceso de disociación, o ruptura de enlaces químicos, sucede cuando, a través de un determinado mecanismo, se deposita una cantidad elevada de energía en el sistema molecular. Cuando esta energía es superior a la energía de alguno de los enlaces del sistema, es posible –aunque no necesario– que se produzca la fragmentación.

Los tiempos característicos del proceso de disociación molecular están determinados por las distancias propias del mundo microscópico y sus energías características. Sabemos que los átomos en sistemas moleculares recorren distancias típicamente del orden de los ángstrom ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ), con velocidades en torno a  $1\text{ km/s}$ . Si quisiéramos seguir con precisión el movimiento de los átomos, digamos con una resolución de  $0.1\text{ \AA}$ , deberíamos disponer de una "cámara" capaz de una resolución temporal de alrededor de  $10^{-14}\text{ s}$ , esto es,  $10\text{ fs}$ . Esta es, por tanto, la escala temporal relevante en los procesos que serán estudiados en este trabajo.

Históricamente, la escala temporal de los femtosegundos ha resultado inabordable, de modo que la disociación molecular, así como otros procesos que involucran movimientos nucleares, como la vibración o la isomerización, se han estudiado tradicionalmente en el espacio de frecuencias, o, equivalentemente, el estudio se ha centrado en la caracterización final de los productos de la reacción. Esta situación cambió en la década de los 80 del pasado siglo cuando el desarrollo de fuentes láser permitió sintetizar pulsos cuya duración se situaba en este rango temporal [1].

La luz láser es una herramienta especialmente adecuada para el estudio de los procesos de disociación en moléculas, pues permite depositar energía en el sistema con un elevado control sobre varias de las propiedades cruciales: longitud de onda (esto es, energía del fotón), intensidad (que determina el régimen en el que se produce la interacción con la radiación, y especialmente, la probabilidad de inducir procesos multifotónicos), polarización (esto es, dirección del vector de campo eléctrico, que determina la distribución de probabilidad de absorción en función de la orientación de la molécula en el espacio) y, singularmente, duración temporal. La disociación inducida por láser es una de las formas de *fotodisociación*, y el empleo de láseres de pulsos ultracortos para inducirla implica la capacidad de señalar con altísima resolución un instante temporal en el que da comienzo el proceso, permitiendo así su estudio en tiempo real.

Junto con este primer paso, en el que la energía es depositada en el sistema molecular durante un tiempo muy corto, es necesario para el seguimiento del proceso una herramienta adicional capaz de interrogar sobre el estado del sistema a tiempos posteriores arbitrarios. Dado que esta segunda herramienta debe permitir asimismo una alta resolución

temporal, los pulsos láser ultracortos constituyen la mejor alternativa (sólo muy recientemente se han conseguido fuentes de electrones o rayos X de duración ultracorta [2], que pueden realizar un papel análogo). Explotar resonancias de alguno de los productos de reacción resulta especialmente eficiente, y permite además la detección selectiva respecto a los estados cuánticos finales.

Estos esquemas, llamados de *bombeo y sonda*, han constituido el núcleo experimental del área de la Química llamada *Femtoquímica*, fundada con los experimentos pioneros de las décadas de los 80 y 90 del siglo pasado realizados por A. H. Zewail y sus colaboradores. En sus laboratorios se pudo *cronometrar* por primera vez una reacción química, es decir, medir el tiempo transcurrido entre la excitación de la molécula y la formación de los fragmentos. Muy pronto, estos investigadores se percataron de que, además del cronometraje de la reacción, la utilización de pulsos cortos permitía la observación de las etapas intermedias de la reacción, es decir, la investigación de lo que se había venido denominando *complejo activado* desde tiempos de Arrhenius [3]. Los trabajos de A. H. Zewail le granjearon el Premio Nobel de Química de 1999 "por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopía de femtosegundos" [4].

El desarrollo de fuentes láser de pulsos de femtosegundos de duración ha sido sin duda el avance tecnológico clave que ha permitido el desarrollo de esta disciplina, no sólo por la resolución temporal, sino también por las elevadas intensidades que se pueden obtener. Debido a que los pulsos cortos típicamente poseen energías por pulso no muy inferiores a los pulsos convencionales de nanosegundos de duración, las intensidades alcanzadas pueden ser varios órdenes de magnitud superiores. Este hecho supone una indiscutible ventaja cuando se quieren inducir transiciones multifotónicas en la molécula o fragmento para estudiar un determinado proceso, ya que la probabilidad de un fenómeno de absorción no lineal de orden  $N$ , escala con la potencia  $N$  de la intensidad del láser. Sin embargo, hay que proceder con cautela en varios aspectos. Por una parte, si las intensidades alcanzan la región por encima de aproximadamente  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, la interacción entre el sistema molecular y la radiación ya no puede describirse con teoría de perturbaciones, es decir, los campos eléctricos asociados al láser pueden ser de magnitud comparable a las fuerzas intramoleculares. En esas circunstancias, las superficies de potencial quedan modificadas por la presencia del campo, y aparecen nuevos fenómenos, desde cambios en los potenciales por efecto Stark [5], hasta la generación de armónicos elevados (HHG, del inglés, *High Harmonic Generation*) [6], o la emisión de electrones por encima del umbral (ATI, del inglés, *Above-threshold ionization*) [7]. Por lo tanto, en los casos en que se desee estudiar el sistema molecular con perturbaciones mínimas por parte de la radiación, es imprescindible limitar las intensidades. Resulta aún más imprescindible trabajar con intensidades muy moderadas cuando el proceso en estudio es

---

de tipo lineal, es decir, involucra una absorción monofotónica, como es el caso del trabajo que se presenta en esta Tesis Doctoral. Como se dijo anteriormente, los pulsos cortos pueden inducir con facilidad procesos de absorción multifotónica. Esto puede abrir una gran cantidad de *canales* en el sistema, de modo que el fragmento que se estudia puede proceder de una serie de procesos entre los que se establecerá una competición. Se ha hablado tradicionalmente de mecanismos de tipo *ladder climbing* (subida de escalera) como los caracterizados por la absorción multifotónica (secuencial o instantánea) de radiación por parte de una misma especie, frente a mecanismos de tipo *ladder switching* (cambio de escalera) como procesos en los que la disociación compite favorablemente y existe absorción subsiguiente de radiación por parte de los fragmentos o especies intermedias. Hay que tener en cuenta además que un determinado fragmento neutro puede en principio proceder también de canales iónicos en los que el ión se rompa dando lugar a un fragmento cargado y otro neutro.

El gran número de canales accesibles a los sistemas en experimentos con pulsos cortos ha implicado a menudo que exista una enorme dificultad para desentramar los mecanismos operativos en cada caso, o incluso para estudiar un determinado proceso conocido, por la variedad de contribuciones a la observación de un determinado fragmento. Resulta por lo tanto esencial, no sólo trabajar en los regímenes de intensidad adecuados, sino disponer de técnicas que permitan identificar los canales de procedencia de cada fragmento observado sin ambigüedades. El mejor ejemplo de esto último lo constituyen los experimentos que se realizan *en coincidencia*, en los que es posible, evento a evento, registrar la llegada de cada uno de los fragmentos (además de los electrones) con resolución espacial y temporal [8]. Los experimentos de este tipo pueden ofrecer una descripción cinemática completa de procesos de disociación o ionización disociativa. Otras posibilidades que permiten una cierta discriminación entre canales son el uso de procesos resonantes en el paso de sonda (ya que seleccionan el estado cuántico del fragmento estudiado) o la detección con resolución en velocidades del fragmento en alguna de sus versiones (espectrómetros de electrones, sistema KETOF –*Kinetic Energy Time Of Flight*– [9] para la detección de iones, en el que la distribución en energía cinética se refleja en una distribución de tiempos de llegada en un espectrómetro de masas convencional, o las imágenes de iones o electrones, especialmente en configuración de cartografía de velocidades [10]).

Una cuestión de indudable interés en estudios de Femtoquímica es la relevancia (e incluso la legitimidad) de utilizar transiciones resonantes como sonda de los productos de reacción. Si bien podría pensarse que con pulsos ultracortos, caracterizados por una ancha banda espectral, deja de tener sentido emplear transiciones resonantes como sonda de los productos, se ha demostrado en numerosas ocasiones (este trabajo es una de ellas) que aun en este caso, resulta de gran eficacia emplear procesos REMPI (del inglés, *Resonance-*

*Enhanced Multiphoton Ionization*), que poseen la doble ventaja de la elevada intensificación de la señal debido a la resonancia y la selectividad en los estados cuánticos de los productos.

Un ingrediente adicional que ha resultado de gran utilidad para el estudio detallado de procesos de fotodisociación molecular ha sido el uso de haces moleculares. En ellos, el enfriamiento colisional permite reducir muy considerablemente la temperatura de la molécula de partida, reduciendo drásticamente el contenido energético tanto en vibración como en rotación. En estas condiciones, sólo unos pocos estados de la molécula aparecen significativamente poblados, eliminando (o al menos reduciendo) de este modo las contribuciones debidas a las distribuciones iniciales.

En esta Tesis Doctoral se han realizado experimentos de fotodisociación molecular en tiempo real con pulsos láser de femtosegundos. Las moléculas elegidas para el estudio han sido el yoduro de metilo,  $\text{CH}_3\text{I}$ , y el dímero de yoduro de metilo  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Una breve introducción a estas moléculas será discutida más adelante en sucesivos Capítulos. Para la realización de los experimentos descritos, se ha llevado a cabo la construcción y puesta a punto de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones en el laboratorio, que ha incluido la construcción de una máquina de haces moleculares y un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo.

La memoria está estructurada de la siguiente manera:

Capítulo 1, *Introducción General*: Recoge una presentación de los aspectos más relevantes de la fotodisociación molecular, la descripción de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, y los fundamentos de la Femtoquímica.

Capítulo 2, *Sistema Experimental*: Se describe el sistema láser de pulsos ultracortos aplicado en los experimentos de éste trabajo, la máquina de haces moleculares con el sistema de detección de imágenes de iones mediante cartografía de velocidades y finalmente se describe el calibrado de dicha máquina.

Capítulo 3, *Fotodisociación en tiempo real de  $\text{CH}_3\text{I}$* : Tras una introducción a la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  donde se describe la literatura previa, el Capítulo se estructura en dos secciones principales donde se ha estudiado la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en tiempo real con láseres de femtosegundos en combinación con detección por cartografía de velocidades con imágenes de iones. En la primera de las secciones se ha estudiado la fotodisociación utilizando detección resonante de los productos,

---

mientras que en la segunda sección la detección de los productos se realizó de forma no resonante.

Capítulo 4, *Fotodisociación en tiempo real de agregados de yoduro de metilo,  $(CH_3I)_2$* : Este capítulo se inicia con una introducción a los agregados  $(CH_3I)_n$  centrándose en aquellos para  $n=2$ , donde se describen los experimentos más relevantes de fotodisociación que se han realizado con anterioridad así como los aspectos teóricos. A continuación se presentan los resultados obtenidos en la fotodisociación de  $(CH_3I)_2$  en la banda de valencia mediante la utilización de pulsos láser de femtosegundos con detección resonante de ciertos productos de la fotodisociación en combinación con detección por cartografía de velocidades con imágenes de iones.

Capítulo 5, *Conclusiones generales*: En este Capítulo se presentan de forma global las conclusiones más importantes de este trabajo de Tesis Doctoral.

## 1.1. Fotodisociación molecular

En esta Sección se van a considerar los procesos en los que la interacción de un sistema molecular con la radiación (fundamentalmente láser) conduce a la ruptura de, al menos, un enlace químico. Este proceso, denominado fotodisociación, es una de las posibles vías de evolución de una molécula excitada tras la absorción de uno o varios fotones. Se pueden dar también procesos de pérdida de la energía absorbida por desactivación radiativa (fluorescencia o fosforescencia) o no radiativa (conversión interna, cruce entre estados, colisiones). El estudio de la fotodisociación es amplio, de modo que concentraremos nuestro interés en procesos inducidos por luz en la región visible o ultravioleta del espectro, esto es, procesos iniciados por excitación electrónica (a diferencia de procesos inducidos por radiación infrarroja por excitación vibro-rotacional, o procesos ionizantes inducidos por rayos X).

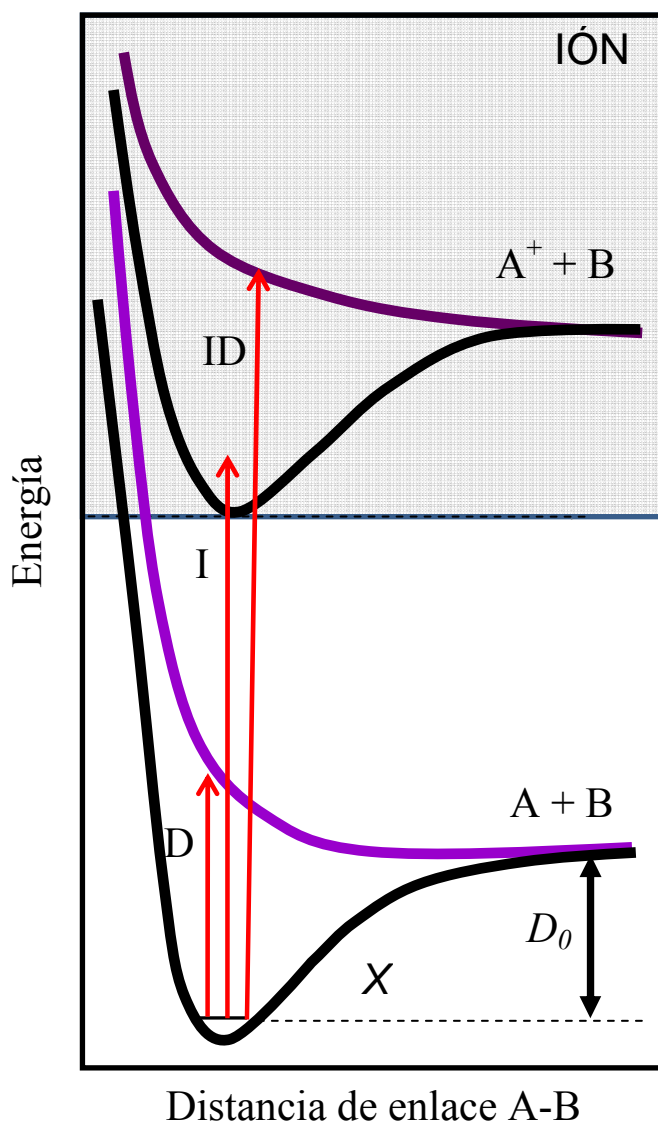
En esta región espectral, tras la absorción de uno o varios fotones por parte de una molécula AB en el estado fundamental, ésta pasa a un estado excitado AB\* a partir del cual se produce la fragmentación. Algunos de los procesos de fragmentación más relevantes para el estudio que aquí se presenta son los siguientes:



La Figura 1.1 muestra de forma esquemática los tres tipos de procesos en un diagrama de estados electrónicos en función de la coordenada de reacción  $R_{AB}$  (distancia del enlace A-B). Se indican el proceso de fotodisociación,  $D$ , el de fotoionización,  $I$ , y el de ionización disociativa,  $ID$ .

El primero de los procesos (1.1), y el más importante en este trabajo de Tesis Doctoral, es la fotodisociación molecular. Como se puede ver en la Figura 1.1, el enlace entre A y B se rompe y los dos fragmentos neutros se separan en el estado correspondiente. La energía necesaria para romper el enlace se denomina energía de disociación,  $D_0$ . En la situación de la Figura 1.1 se ha representado el caso más sencillo de fotodisociación molecular, donde la molécula fotodisocia a través de una superficie de energía potencial repulsiva, generalmente relacionada con un orbital molecular antienlazante, de manera *directa*, es decir, sin la participación de barreras o cruces con otras superficies.





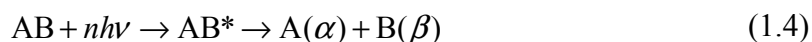
**Figura 1.1.** Representación de un sistema de curvas de energía potencial para una molécula  $AB$  donde se muestran varios posibles procesos fotoiniciados. Con letras mayúsculas se simbolizan los tres mecanismos representados: **D**, fotodisociación, **I**, fotoionización, y **ID**, fotoionización disociativa. Se indica la región de los potenciales iónicos mediante sombreado gris, comenzando ésta en el potencial de ionización ( $PI$ ).

El segundo de los procesos (1.2) es la fotoionización. En este caso, la energía de la radiación es utilizada para arrancar un electrón, generalmente de la capa de valencia de  $AB$ , pudiendo quedar  $AB^+$  en un estado electrónico fundamental o excitado, y con un cierto grado de excitación vibro-rotacional, como puede verse en el ejemplo dibujado en la Figura 1.1. La energía mínima para arrancar un electrón de la capa de valencia es lo que se denomina potencial de ionización,  $PI$  (para  $CH_3I$ ,  $PI=9.54$  eV). Nuevamente, es posible distinguir entre fotoionización directa o indirecta. La reacción directa ocurre cuando  $AB^+$

se forma directamente en el estado iónico con la expulsión cuasi-instantánea del electrón, y la reacción indirecta (o autoionización) ocurre cuando la transición se realiza a un estado neutro por encima del potencial de ionización, con posterior relajación al estado iónico y expulsión del electrón.

La tercera de las reacciones, representada en (1.3), se puede considerar una combinación de las dos anteriores. En este caso la especie que se disocia es  $AB^+$  debido a que la absorción de fotones aporta suficiente energía como para promocionar a  $AB$  hasta un estado iónico repulsivo, produciéndose por tanto la pérdida de un electrón y la fragmentación de la molécula  $AB^+$  en este caso, en un fragmento neutro y otro iónico. Por tanto, la ionización disociativa puede clasificarse en directa o indirecta aplicando el mismo principio empleado para la fotodisociación.

Nos centraremos en lo sucesivo en el proceso de fotodisociación, definido como



donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los correspondientes estados de los productos A y B, respectivamente.

De manera general, un proceso de fotodisociación se inicia cuando la radiación electromagnética interacciona con la molécula reactivo. Si la energía absorbida supera la energía de alguno de los enlaces, entonces éstos son, a continuación, susceptibles de sufrir una ruptura, lo que da origen a una serie de fragmentos que se forman en estados cuánticos definidos y con una energía cinética determinada. Esta energía cinética es la resultante del reparto energético entre todos los fragmentos de la energía sobrante total, constituida por la energía interna de la molécula reactivo y la energía aportada por la radiación, a la que hay que sustraer la energía necesaria para romper el enlace y las energías internas de los fragmentos resultantes. A cada una de las combinaciones de estados de los fragmentos se le suele llamar *canal de disociación*. Para cada canal, los fragmentos son desprendidos en todas las direcciones del espacio desde un origen común con un vector velocidad cuyo módulo es constante, formando lo que se conoce como *esferas de Newton*. Estos aspectos serán discutidos en detalle a lo largo de esta Sección.

Cuando se estudia la fotodisociación de una molécula, se deben responder cuestiones como las siguientes: origen de la ruptura del enlace; naturaleza y tiempo de vida de el/los estados excitados implicados en la fotodisociación; naturaleza de los canales mayoritarios de la reacción, proporciones de formación entre ellos y reparto energético para cada uno; y finalmente, en qué medida depende el proceso del estado cuántico inicial de  $AB$  en la fotodisociación.

Una fotodisociación molecular puede ser entendida como una *media colisión molecular*, en el sentido en que en una reacción química, una molécula A, colisiona con una molécula BC generando el complejo activado  $ABC^*$ , para dar origen después a diversos productos (sean por ejemplo,  $AB + C$ ) que nacerán en diferentes estados cuánticos, mientras que en una reacción de fotodisociación molecular, se puede considerar que se parte directamente del estado  $ABC^*$ , alcanzado mediante interacción de la molécula ABC con la radiación.

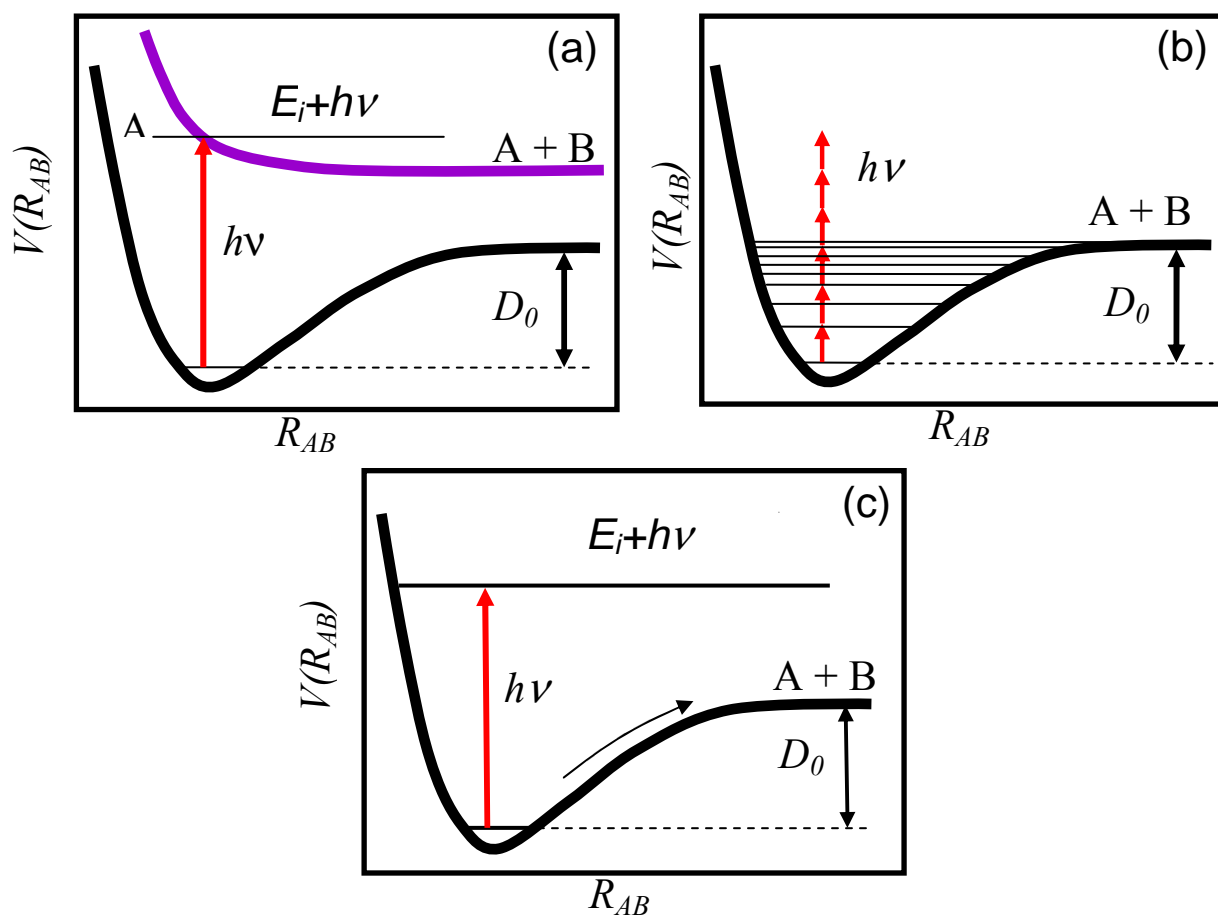
Analizar una *media colisión* puede resultar aparentemente sencillo, ya que es posible obtener información sobre los parámetros internos de uno de los reactivos y a partir de ellos resulta fácil obtener información indirectamente acerca del co-producto. Por la ley de conservación del momento angular total, la suma de los momentos angulares de reactivos y productos debe ser igual. Para una reacción química  $A+BC$ , no es posible seleccionar el momento angular orbital inicial, y por lo tanto será difícil relacionar los observables macroscópicos con propiedades microscópicas de las superficies de energía potencial. Sin embargo, para una *media colisión*, esto es, una fotodisociación, la molécula ABC puede ser enfriada rotacionalmente mediante expansiones supersónicas, pudiendo ser su momento angular cero o prácticamente cero y por tanto se deberá cumplir que los momentos angulares de los productos sean iguales. Así, la distribución de estados rotacionales del fragmento molecular se corresponderá con una distribución de parámetros de impacto del canal de salida de la reacción.

A pesar de la simplificación indudable que implica el mayor control sobre el estado inicial del reactivo, persiste en muchos casos una gran complejidad relacionada con el elevado número de grados de libertad de las moléculas a partir de unos pocos átomos, o con las frecuentes regiones de cruces no adiabáticos entre las superficies en los que la aproximación de Born-Oppenheimer deja de tener validez.

Se discutirán a continuación de manera somera algunos de los mecanismos que pueden operar en un proceso de fotodisociación [11]. Se comenzará con los procesos a los que suele llamarse de fotodisociación directa, es decir, la que sucede de forma casi instantánea por excitación directa de la molécula AB hasta un estado repulsivo, y se continuará con algunos esquemas de fotodisociación indirecta.

- **Fotodisociación directa**

La Figura 1.2 muestra los tres esquemas principales de fotodisociación directa.



**Figura 1.2.** Curvas de energía potencial involucradas en procesos de fotodisociación directa para una molécula genérica tipo  $AB$  por medio de (a) absorción de un fotón de energía  $h\nu$  y disociación en un estado excitado; (b) absorción de  $n$  fotones de  $h\nu$  y disociación en el estado fundamental y (c) proceso unimolecular con excitación de sobretono vibro-rotacional para disociar finalmente desde el estado fundamental.  $R_{AB}$  es la distancia internuclear de la molécula  $AB$  y  $V(R_{AB})$  en la energía potencial en función de la distancia  $R_{AB}$ .

En la Figura 1.2a se muestra un ejemplo representativo de la fotodisociación molecular desde un estado excitado repulsivo a lo largo de la coordenada de reacción  $R_{AB}$ . En este caso la fotodisociación sucede en un tiempo similar o inferior a un período de vibración de la molécula. Típicamente, este tipo de fotodisociación se produce tras la absorción de un fotón de la región del UV. Como se puede ver en la Figura 1.2a la energía alcanzada por la molécula en el estado excitado, se corresponde con la energía aportada por el fotón más la energía interna de la molécula  $AB$  de partida. Este es el tipo de proceso fundamental que será estudiado en este trabajo de Tesis Doctoral.

En la Figura 1.2b se muestra el segundo tipo de fotodisociación directa, según el cual se produce la disociación en el estado electrónico fundamental. En este caso, se puebla una distribución de estados cuánticos de la molécula por encima del umbral de

fotodisociación con una distribución energética dada. Normalmente, este tipo de fotodisociación se produce tras la absorción multifotónica en la región de IR.

El último de los casos es aquel para el cual la absorción del/los fotones producen la excitación de sobretonos vibracionales de la molécula en el estado electrónico fundamental a través de la absorción de un solo fotón, típicamente en la región visible o ultravioleta del espectro, situándose la molécula directamente en un estado muy excitado por encima del umbral de disociación. Este último modelo de fotodisociación directa se muestra en la Figura 1.2c.

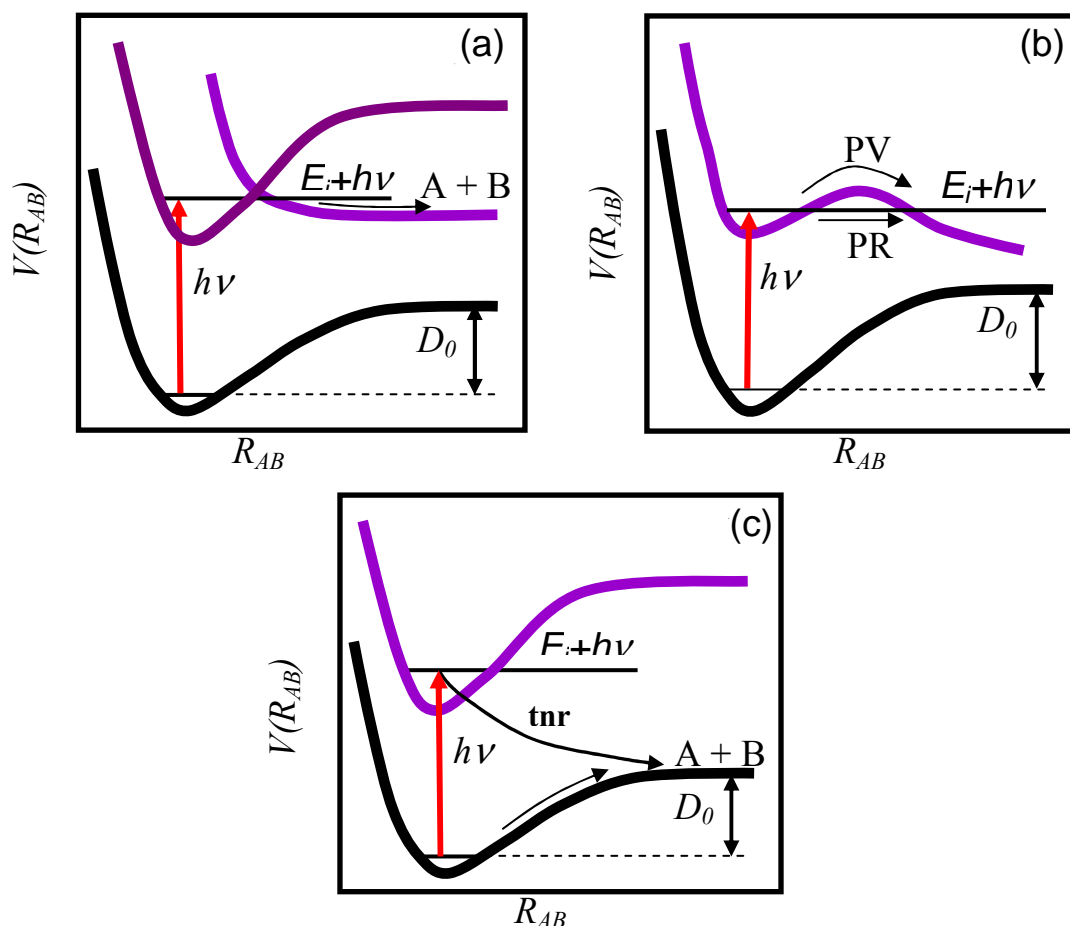
- **Fotodisociación indirecta**

Los tres tipos de fotodisociación indirecta que se van a definir están representados en la Figura 1.3.

El primero de los procesos de fotodisociación indirecta a considerar es el proceso que se conoce como *predisociación electrónica*. Cuando tras la absorción de radiación, la molécula AB es excitada a un estado electrónico excitado ligado que es cruzado por otro estado electrónico excitado repulsivo, la molécula disocia a través del estado repulsivo, llevándose a cabo por tanto la disociación a través de un estado diferente al inicialmente excitado. Este proceso, que aparece representado en la Figura 1.3a, tiene una duración superior al de fotodisociación directa y depende de la probabilidad de transición entre los estados electrónicos excitados involucrados.

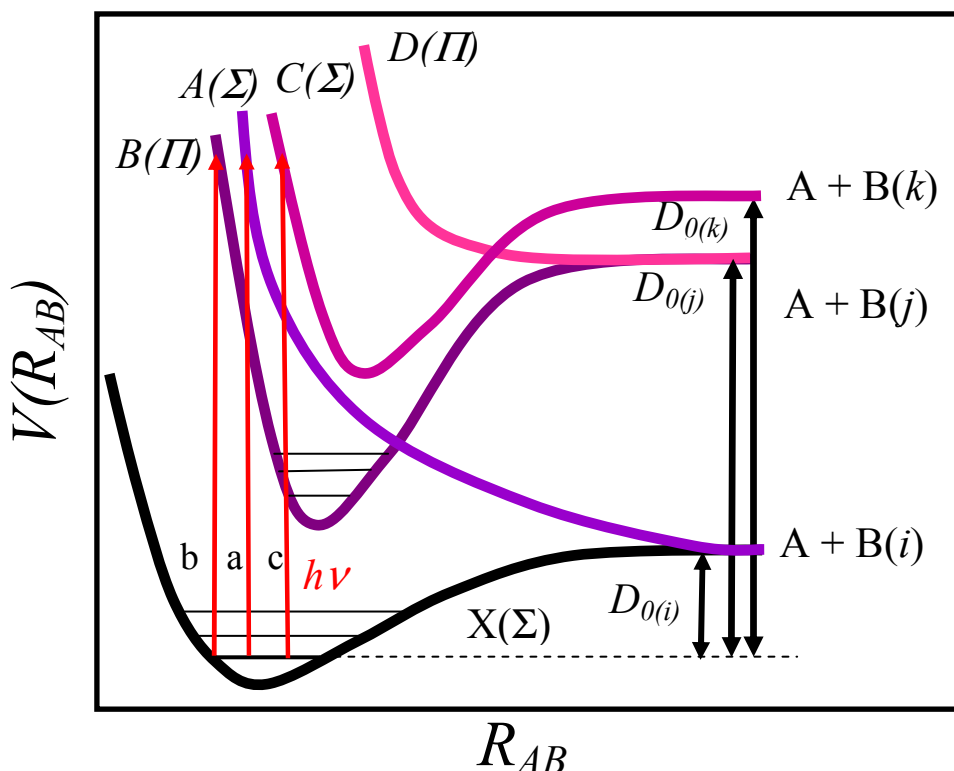
Otra posibilidad de fotodisociación indirecta se da cuando la excitación se produce a un estado cuasi-ligado, como se ve en la Figura 1.3b. La ruptura inmediata del enlace no se produce debido a la existencia de una barrera de potencial. Sin embargo, la fotodisociación puede finalmente ocurrir por medio de una redistribución de la energía vibracional intramolecular entre los diferentes grados de libertad nucleares, *predisociación vibracional (PV)*, o por efecto túnel, *predisociación rotacional (PR)*. El tiempo de vida de este estado cuasi-ligado depende de la probabilidad de transferencia de la energía vibracional intramolecular o del efecto túnel.

Para el tercero de los casos, representado en la Figura 1.3c, la fotodisociación se llevaría a cabo mediante *conversión interna*. La molécula AB es excitada hasta un estado electrónico excitado enlazado, desde el cual, mediante *conversión interna* puede pasar al estado fundamental desde el cual fotodisocia. La molécula que pasa al estado fundamental posee una elevada energía interna, por encima del umbral de disociación en el estado fundamental, pudiendo por tanto disociarse de forma eficiente.



**Figura 1.3.** Diagramas de fotodisociación molecular indirecta para una molécula tipo AB. (a) Predisociación electrónica; una vez excitada la molécula al estado enlazado se produce una transición al estado disociativo desde el cual finalmente disocia. (b) predisociación vibracional o rotacional debida a la absorción a un estado cuasi-ligado. (c) Proceso unimolecular, donde la molécula disocia desde el estado electrónico fundamental por transición no-radiativa (tnr) desde un estado enlazado excitado.

Los distintos tipos de fotodisociación anteriormente indicados, tanto directos como indirectos, se pueden dar de forma simultánea en función de las características de los diferentes estados electrónicos excitados de la molécula, así como las energías de excitación proporcionadas por la radiación. La Figura 1.4 muestra un ejemplo hipotético de una molécula AB, en la cual se observan tres posibles productos de fotodisociación: el fragmento A, en el estado fundamental, junto con el fragmento B en tres posibles estados  $i, j$  y  $k$ . Se indican las tres posibles vías de excitación, **a**, **b**, y **c** que excitan desde el estado electrónico fundamental,  $X(\Sigma)$ , a los estados  $A(\Sigma)$  (repulsivo),  $B(\Pi)$  (enlazado), y  $C(\Sigma)$  (enlazado), que dan lugar a cada uno de los productos.



**Figura 1.4.** Curvas de energía potencial para una molécula hipotética  $AB$  donde se representan diferentes posibles caminos de fotodisociación; (a) excitación directa al estado disociativo  $A(\Sigma)$  que correlaciona con  $A+B(i)$  con una energía de disociación  $D_{0(i)}$ ; (b) excitación directa al estado enlazado  $B(\Pi)$  que correlaciona con  $A+B(j)$  con una energía de disociación  $D_{0(j)}$ ; sin embargo desde  $B(\Pi)$  es posible también acceder a  $A+B(i)$  a través del cruce de  $B(\Pi)$  con  $A(\Sigma)$ ; (c) excitación directa a un segundo estado enlazado  $C(\Pi)$  que correlaciona con  $A+B(k)$  con una energía de disociación  $D_{0(k)}$ , y al igual que la situación anterior,  $C(\Pi)$  es cruzado por otro estado disociativo que correlaciona con la formación de  $A+B(j)$ .

El esquema de excitación **a** implica un proceso de absorción al estado  $A(\Sigma)$ , que es disociativo y correlaciona con el primer límite de disociación, es decir, la formación de los productos  $A+B(i)$ . En el esquema de excitación **b**, la absorción inicial se produce al estado  $B(\Pi)$ , que correlaciona con el segundo límite de disociación, es decir, con los productos  $A+B(j)$ . Sin embargo, en la excitación **b** es posible también que ocurra una transición no adiabática desde el estado  $B(\Pi)$  al estado  $A(\Sigma)$  obteniéndose además los productos del primer límite de disociación  $A+B(i)$ . En el esquema de excitación **c**, se excita directamente el estado  $C(\Sigma)$ , que correlaciona con el tercer límite de disociación, que se corresponde con los productos  $A+B(k)$ . Además, la predisiociación a través de un cuarto estado,  $D(\Pi)$ , puede conducir también a la formación de los productos del segundo límite de disociación  $A+B(j)$ .

Utilizando este esquema modelo, se pueden definir una serie de observables relacionados con un proceso de disociación que sería necesario caracterizar para su descripción completa, como son:

- ◆ Las energías de disociación  $D_{0(i,j,k)}$ .
- ◆ Las simetrías ( $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ ) de los estados fundamental y excitados.
- ◆ Las secciones eficaces de absorción,  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  y  $\sigma_c$  de cada transición.
- ◆ Las escalas temporales de cada proceso de disociación o predisiociación en cada uno de los estados cuánticos de los estados excitados.
- ◆ Los *ratios* entre la cantidad de los distintos productos que se generan en cada límite de disociación.
- ◆ Las distribuciones angulares para cada canal, así como las correlaciones vectoriales.
- ◆ La caracterización de los cruces no adiabáticos.
- ◆ La evaluación de las diferencias entre una excitación coherente o incoherente a través de las rutas **a**, **b** y **c**.

### 1.1.1. Formación de las esferas de Newton

Considérese ahora la cinemática de las rupturas en sistemas moleculares. Si se supone que el sistema AB se rompe en dos cuerpos, ya sea en un proceso de disociación



o de fotoionización



tras la absorción de  $n$  fotones de energía  $h\nu$  se generan dos fragmentos que son eyectados en direcciones opuestas en el espacio con el mismo momento lineal. En el caso de la fotodisociación, la energía traslacional (o cinética) total es repartida entre los dos fragmentos de modo que se garantice la conservación de momento y energía, como se verá en la siguiente sección. Para procesos de fotoionización, donde  $m_e \ll m_{AB^+}$ , el electrón recibe prácticamente la totalidad de la energía traslacional y por tanto el ión aparece con una cantidad despreciable de energía cinética. Las fotoionizaciones disociativas,

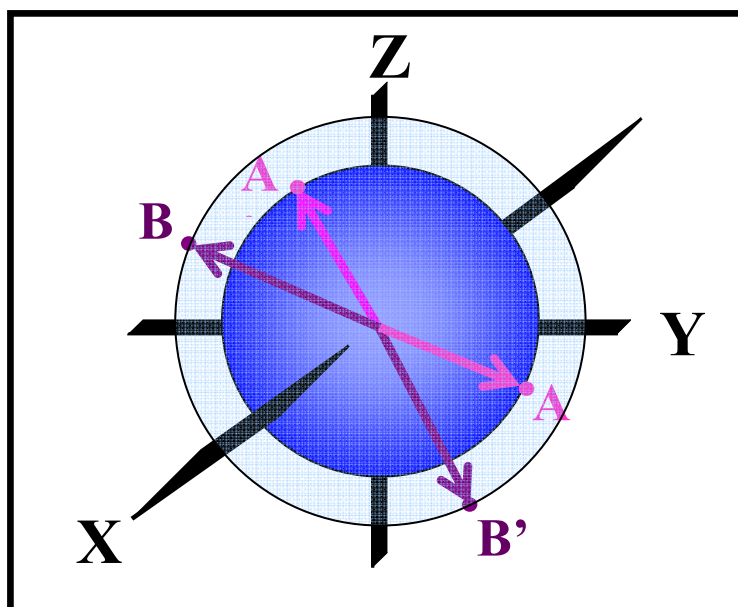




implican una ruptura de tres cuerpos, y son cinemáticamente una mezcla de los dos fenómenos, ya que el electrón se lleva la práctica totalidad de la energía sobrante en el paso de ionización, pero ésta se suele producir en una región de las superficies de energía potencial (PES) en la que existe una interacción potencial fuerte entre los fragmentos, que al romperse el enlace se transforma en energía cinética, de modo que se pueden observar los fragmentos con una cantidad no despreciable de energía en traslación.

Consideraremos la disociación de una molécula como un evento, y nuestro origen espacial será el centro de masas (CM) de la misma. Así, para un canal dado de ruptura, cada evento generará fragmentos con la misma velocidad pero distinta dirección; es decir, cada evento genera fragmentos A con una sola velocidad pero en distintas direcciones, y lo mismo sucede con los fragmentos B. La suma de todos los eventos en el espacio da lugar a unas distribuciones esféricas en el espacio de velocidades denominadas *esferas de Newton*.

En la Figura 1.5 se muestran, a modo de ejemplo, dos eventos para los cuales se ha considerado que la masa del fragmento A es superior a la masa del fragmento B,  $m_A > m_B$  y por lo tanto, la velocidad del fragmento B es superior a la del fragmento A,  $v_B > v_A$ .



**Figura 1.5.** Esferas de Newton formadas por el conjunto de  $N$  eventos para la fotodisociación de la molécula  $AB$ . Se han representado de manera indicativa dos eventos, el evento  $A-B$  y el evento  $A'-B'$ , donde  $A$  y  $A'$  tendrán el mismo radio, al igual que  $B$  y  $B'$ , dando origen los  $N$  eventos a dos esferas de distinto radio. Si el fragmento  $A$  tiene mayor masa que el fragmento  $B$ , la velocidad de  $B$  será mayor que la de  $A$  y por lo tanto el radio de la esfera que forman los fragmentos  $B$  será mayor (desde un mismo origen de coordenadas).

Como puede verse, cada fragmento generado con distinta velocidad generará una *esfera de Newton* distinta, todas ellas concéntricas entre sí.

De la medición de las *esferas de Newton* es posible obtener información acerca de la velocidad de los fragmentos como magnitud escalar, y sobre la anisotropía de la fotodisociación, es decir, la probabilidad de encontrar los fragmentos eyectados preferentemente en ciertas regiones de la esfera. Estos dos parámetros, la velocidad o energía traslacional de los fragmentos y la anisotropía de la transición, serán estudiados en detalle a continuación.

### 1.1.2. Cinemática de la fotodisociación molecular

Si consideramos un proceso en que la molécula AB se rompe en dos fragmentos, y la energía mínima necesaria para romper el enlace A—B (o energía de disociación) es  $D_0$ , el balance de energía para la fotodisociación de la molécula AB en A+B será

$$E_{\text{int}}(\text{AB}) + E_{\text{cin}}(\text{AB}) + nh\nu = E_{\text{int}}(\text{A}) + E_{\text{int}}(\text{B}) + E_{\text{cin}}(\text{A}) + E_{\text{cin}}(\text{B}) + D_0 \quad (1.8)$$

donde  $E_{\text{int}}$  es la energía interna de la molécula o fragmento correspondiente y  $E_{\text{cin}}$  es su energía cinética. Este balance de energía puede ser simplificado si se supone que la  $E_{\text{int}}(\text{AB})$  es despreciable, ya que la expansión molecular en un haz supersónico enfría los estados internos de la molécula de partida. Además,  $E_{\text{cin}}(\text{AB})$  es cero en el sistema de coordenadas del centro de masas (CM). Así, es posible definir una energía *disponible* total del sistema como

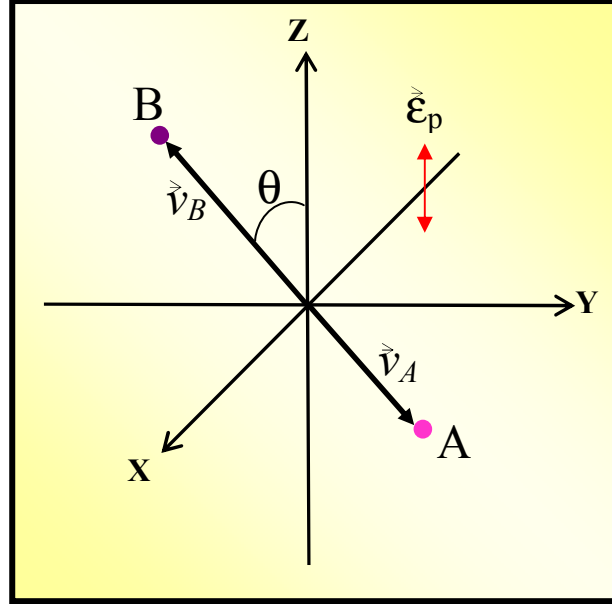
$$E_{\text{dis}} = nh\nu - D_0 = E_{\text{int}}(\text{A}) + E_{\text{int}}(\text{B}) + E_{\text{cin}}(\text{A}) + E_{\text{cin}}(\text{B}) \quad (1.9)$$

Del mismo modo es posible definir una energía cinética total disponible del sistema, KER (del inglés, *Kinetic Energy Release*)

$$\text{KER} = E_{\text{cin}}(\text{A}) + E_{\text{cin}}(\text{B}) = \frac{1}{2} m_A |\vec{v}_A|^2 + \frac{1}{2} m_B |\vec{v}_B|^2 \quad (1.10)$$

donde  $m_i$  es la masa del fragmento correspondiente y  $|\vec{v}_i|$  es el módulo del vector velocidad de cada fragmento. En una reacción de fotodisociación, la distribución espacial de los fragmentos se puede representar mediante los vectores velocidad en el sistema de coordenadas del CM,  $\vec{v}_A$  y  $\vec{v}_B$ . La dirección de estos vectores de velocidad se mide respecto a la dirección del vector polarización de la radiación,  $\vec{\epsilon}_p$ , que forma un ángulo  $\theta$  con ellos.

La Figura 1.6 muestra un sistema de ejes de coordenadas con la representación de los vectores velocidad para una molécula AB.



**Figura 1.6.** Esquema de la fotodisociación de la molécula AB. La polarización de la radiación electromagnética,  $\vec{\epsilon}_p$ , es paralela al eje z. El ángulo  $\theta$  es el ángulo que forman los vectores velocidad de los fragmentos con el vector de polarización de la radiación.

La regla de conservación del momento lineal en el sistema de referencia en el CM implica

$$m_A \vec{v}_A + m_B \vec{v}_B = 0 \quad (1.11)$$

Así, combinando esta regla con la ecuación (1.9) se puede obtener la energía cinética de cada uno de los fragmentos como

$$E_{cin}(A) = \frac{m_B}{m_A + m_B} KER \quad (1.12)$$

$$E_{cin}(B) = \frac{m_A}{m_A + m_B} KER \quad (1.13)$$

donde las expresiones  $(m_B/m_A + m_B)$  y  $(m_A/m_A + m_B)$  son factores de partición de masas.

Nótese que la energía cinética total disponible ( $KER$ ) está directamente relacionada con la energía disponible del sistema,

$$KER = E_{dis} - E_{int}(A) - E_{int}(B) = nh\nu - D_0 - E_{int}(A) - E_{int}(B) \quad (1.14)$$

donde  $nh\nu$  es conocido y las  $E_{int}$  de cada fragmento son, en general, fácilmente determinables de forma experimental. Por ejemplo, para una detección REMPI de los productos, es posible seleccionar el estado cuántico que se detecta. Así mismo, la ecuación 1.14 puede ser empleada para la determinación de  $D_0$  en los casos en que este valor no sea conocido.

### 1.1.3. Distribución angular de los productos

La distribución de las partículas sobre las esferas de Newton es a menudo anisotrópica. Esto se deriva del hecho de que la excitación está gobernada por el momento dipolar de transición, que posee direccionalidad respecto al sistema molecular. De manera general, una transición entre dos estados electrónicos, permitida por dipolo eléctrico, que se produce por la absorción de un fotón de luz linealmente polarizada, ocurre preferentemente cuando el momento dipolar de transición,  $\vec{\mu}$ , es paralelo al vector polarización de la radiación incidente,  $\vec{E}_p$ . Para una molécula diatómica, la naturaleza de la transición dependerá de la simetría de los estados inicial y final, pudiéndose definir dos situaciones extremas: transiciones *paralelas* o *perpendiculares*. Las transiciones entre estados  $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$  o  $\Pi \leftrightarrow \Pi$  serán transiciones *paralelas*, mientras que las transiciones  $\Pi \leftrightarrow \Sigma$  serán *perpendiculares*. En la molécula diatómica, para una transición paralela, el momento dipolar de transición,  $\vec{\mu}$ , es paralelo al eje internuclear de la molécula, mientras que para una transición perpendicular,  $\vec{\mu}$  es perpendicular al eje internuclear de la misma.

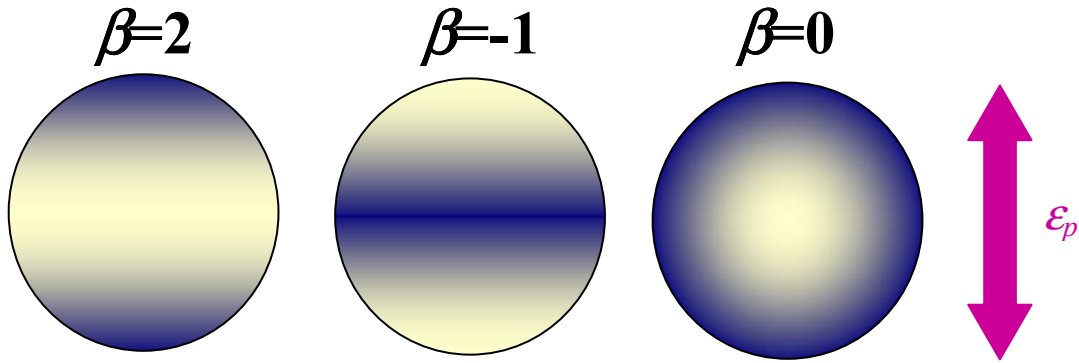
Así, serán preferentemente excitadas las moléculas con los momentos dipolares de transición paralelos a la dirección de polarización del campo, quedando por tanto las moléculas alineadas, en el marco del laboratorio, tras la absorción de radiación. Si tras la absorción, la disociación es suficientemente rápida, inferior a un período de rotación de la molécula, este alineamiento de la molécula confiere un alineamiento espacial en las velocidades de salida de los fragmentos,  $\vec{v}$ , ya que esta velocidad está alineada en la dirección del eje internuclear de la molécula diatómica, estableciéndose por tanto una relación entre el vector velocidad de los fragmentos y el vector polarización de la radiación; se obtienen en este caso distribuciones angulares de los fragmentos anisotrópicas. Por el contrario, cuando el tiempo de disociación es superior al período de una rotación, el alineamiento espacial conseguido por la absorción de luz se pierde con el tiempo, por lo que los productos saldrán igualmente en todas las direcciones del espacio, generando una distribución angular isotrópica.

Zare y Hershbach [12-14] obtuvieron una expresión general para expresar la distribución angular de los fragmentos,

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \theta)] \quad (1.15)$$

donde  $I(\theta)$  es la distribución angular en función del ángulo  $\theta$  que forman el vector polarización de la radiación ( $\vec{\epsilon}_p$ ) y la velocidad de los fragmentos ( $\vec{v}$ ),  $\sigma$  es la sección eficaz de absorción, el factor  $4\pi$  se aplica para normalizar la función para todo el ángulo sólido,  $\beta$  es el parámetro de anisotropía, que caracteriza la forma de la distribución angular y  $P_2(\cos \theta)$  es el segundo polinomio de Legendre, que se define como  $P_2(\cos \theta) = (1/2) \cdot (3 \cos^2 \theta - 1)$ .

La Figura 1.7 muestra una representación de la ecuación (1.15) para unas supuestas *esferas de Newton* para los valores extremos del parámetro de anisotropía,  $\beta=+2$ ,  $\beta=-1$  y  $\beta=0$ .



**Figura 1.7.** Representación de la ecuación (1.15) para unas supuestas *esferas de Newton* para los valores extremos del parámetro de anisotropía  $\beta=2$ ,  $\beta=-1$  y  $\beta=0$ . Se representa en color más oscuro las zonas con mayor probabilidad de encontrar eventos, siendo  $\beta=2$  y  $I(\theta) \propto \cos^2 \theta$  para una transición paralela pura,  $\beta=-1$  y  $I(\theta) \propto \sin^2 \theta$  para una transición perpendicular y finalmente  $\beta=0$  para una distribución isotrópica, teniendo en este caso la misma probabilidad de encontrar eventos en todas las direcciones del espacio. La flecha bidireccional a la derecha de las figuras representa la dirección de polarización del láser.

Para fotodisociaciones *directas*, se puede escribir la forma que toma la ecuación (1.15) para los valores límite. Así, para una transición puramente paralela donde  $\beta = 2$ , la dependencia de  $I(\theta)$  será con el  $\cos^2 \theta$ .

$$I(\theta) = \frac{1}{4\pi} [3 \cos^2 \theta] = \frac{3}{4\pi} \cos^2 \theta \quad (1.16)$$

Por el contrario, para una transición puramente perpendicular  $\beta=-1$  y la dependencia de  $I(\theta)$  es con el  $\sin^2 \theta$ .

$$I(\theta) = \frac{3}{8\pi} \sin^2 \theta \quad (1.17)$$

Sin embargo, en el caso más general, en el que el valor de  $\beta$  se encuentra entre los límites correspondientes a transiciones paralelas puras o perpendiculares puras, la distribución angular puede expresarse como una combinación lineal de estos dos casos extremos. Cuanto más próximos estén los valores de  $\beta$  a 0, mayor carácter mixto tendrá la transición. Así,

$$I(\theta) = A \cos^2 \theta + B \sin^2 \theta \quad (1.18)$$

donde  $A$  y  $B$  serán los coeficientes de participación de cada transición pura, para  $A = (1 + \beta)/4\pi$  y  $B = (1 - \beta/2)/4\pi$ . Así, midiendo la distribución angular final para una cierta molécula, es posible determinar el porcentaje de carácter paralelo o perpendicular de la transición estudiada, conteniendo el parámetro  $\beta$  información acerca de la transición electrónica y de las simetrías de los estados excitados para procesos de varios canales.

Para fotodisociaciones *indirectas*, como es el caso de las predisociaciones donde la ruptura del enlace entre A–B no es instantánea, dándose en un tiempo  $\tau$  superior al período de rotación de la molécula, como ya se dijo con anterioridad, entonces el parámetro de anisotropía viene dado por la siguiente expresión [15]

$$\beta(\tau) = \beta_{\max} \frac{\omega^2 \tau^2 + 1}{4\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (1.19)$$

donde  $\beta_{\max}$  es 2 ó –1 para transiciones paralelas o perpendiculares, respectivamente y  $\omega$  es la velocidad angular de la molécula. Los valores límite de  $\beta$  para predisociaciones serán de  $\beta=0.5$  para transiciones paralelas y  $\beta=-0.25$  para perpendiculares.

Hasta ahora, todas las discusiones sobre distribuciones angulares se han referido al caso de la absorción de un solo fotón; sin embargo, para un caso general de absorción de  $N$  fotones, la ecuación (1.15) se transforma a

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} \sum_{n=0}^{n=N} \beta_{2n}^N \cdot P_{2n}(\cos \theta) \quad (1.20)$$

para la cual,  $\beta_{2n}^N$  son los parámetros de anisotropía y  $P_{2n}(\cos \theta)$  los polinomios de Legendre.

Es posible estudiar de forma aproximada procesos multifotónicos de más de dos fotones empleando sólo dos parámetros de anisotropía [16]. En este caso, los valores de  $\beta_2$  y  $\beta_4$  también tienen los valores límite que se recogen en la Tabla 1.1.

Transición	Paralela		Perpendicular	
N° fotones	$\beta_2$	$\beta_4$	$\beta_2$	$\beta_4$
1	2	0	-1	0
2	2.86	1.14	-1.43	0.43
3	3.33	2.18	-1.67	0.82
4	3.64	3.02	-1.83	1.13

**Tabla 1.1.** Valores de los parámetros de anisotropía  $\beta_2$  y  $\beta_4$  límite para transiciones paralelas y perpendiculares dependientes de diferente número de fotones [16].

### 1.1.4. Métodos experimentales aplicados a la fotodisociación molecular

En la Sección anterior indicamos algunos de los observables que es preciso medir para caracterizar un proceso de disociación molecular. A continuación se describirán brevemente las técnicas más comunes para abordar su estudio.

- ◆ Sección eficaz de absorción,  $\sigma$ . Para determinar esta magnitud se deben medir las cantidades absolutas de los fragmentos formados. Debido a la dificultad de esta medida, especialmente en haces moleculares, donde pueden existir incertidumbres importantes relativas a la densidad, se suelen aplicar calibrados con otros procesos cuyas  $\sigma$  se conocen bien. Cuando la transición electrónica es a un estado puramente disociativo, es posible establecer la correlación entre la longitud de onda de fotodisociación y  $\sigma$  por medio del espectro electrónico de absorción.
- ◆ Identificación y caracterización de los fragmentos. Para este cometido, se pueden emplear técnicas de espectrometría de masas, fluorescencia inducida por láser, LIF (del inglés, *Laser Induced Fluorescence*) o ionización láser multifotónica resonante, REMPI (del inglés, *Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*). Algunas de estas técnicas permiten además obtener información acerca de los estados internos de los productos.
- ◆ Una vez identificados los productos, la información más relevante que se debe obtener de ellos es la energía traslacional, ya que aporta gran información acerca de la dinámica de la fotodisociación. En este sentido la espectrometría de masas ha sido una de las técnicas más utilizadas. Los primeros métodos aplicaban un espectrómetro de masas cuadrupolar, donde las esferas de Newton neutras volaban en una zona libre de campos eléctricos hasta alcanzar el detector, donde

eran ionizadas por impacto electrónico. En este caso, se medían las distribuciones de velocidades de los fragmentos neutros en función de los tiempos de llegada al detector. La espectrometría de masas con tiempo de vuelo evolucionó a la ionización de las *esferas de Newton* inmediatamente después de ser formadas mediante radiación láser, siendo detectados en este caso fragmentos iónicos. La ventaja de la ionización láser radica en la capacidad de selección en la ionización mediante REMPI, pudiendo ionizar selectivamente ciertos estados cuánticos de los productos. La primera gran variación de ésta técnica vino con la utilización de detectores de iones sensibles a la posición, detectores microcanal o MCP (del inglés, *Microchannel Plate*) y la aplicación de la técnica denominada KETOF (del inglés, *Kinetic Energy Time Of Flight*; véase, por ejemplo, la Ref. [9]), en la que se miden distribuciones sobre el tiempo de llegada al detector, que corresponden a distribuciones de velocidad de los fragmentos. La última modificación, e importante avance, de esta técnica ha sido la detección de imágenes de iones (y, más recientemente, de electrones), especialmente en la configuración que permite hacer cartografía de velocidades [17], técnica que ha sido aplicada como método de detección en este trabajo de Tesis Doctoral y a la cual se dedicará un Apartado más adelante. Otra técnica muy utilizada para la determinación de la energía traslacional, así como la anisotropía de la fotodisociación, ha sido la espectroscopía Doppler. En este caso, se lleva a cabo el análisis de las líneas de fluorescencia excitadas con láser con resolución subDoppler, obteniendo directamente una distribución de velocidades a lo largo de la dirección de propagación del láser que se corresponden con un único estado cuántico del fragmento que se mide.

- ◆ Correlaciones vectoriales. Como se ha mostrado en las Secciones 1.1.2 y 1.1.3, las correlaciones vectoriales fundamentales se dan entre el momento dipolar de transición,  $\vec{\mu}$ , el momento angular rotacional de los fragmentos,  $\vec{j}$ , y la velocidad relativa de los fragmentos,  $\vec{v}_r$ . Estas correlaciones pueden ser medidas mediante perfiles Doppler, perfiles de velocidades por tiempo de vuelo o imágenes de iones, aplicando bien técnicas de LIF o REMPI en cada caso.
- ◆ Tiempos de vida. En general, para determinar el tiempo de vida de un cierto estado excitado es necesaria la aplicación de experimentos bombeo y sonda con los láseres adecuados al régimen temporal del proceso en cuestión. Esto es, para fotodisociaciones *directas*, donde los tiempos de vida de los estados disociativos suelen ser inferiores a 1 ps, es necesaria la aplicación de láseres de femtosegundos. Sin embargo, para fotodisociaciones indirectas, como las predissociaciones, con tiempos de vida superiores a las decenas de picosegundos,



basta con la aplicación de láseres de picosegundos para el seguimiento de los procesos en tiempo real.

### 1.1.5. Cartografía de velocidades con imágenes de iones

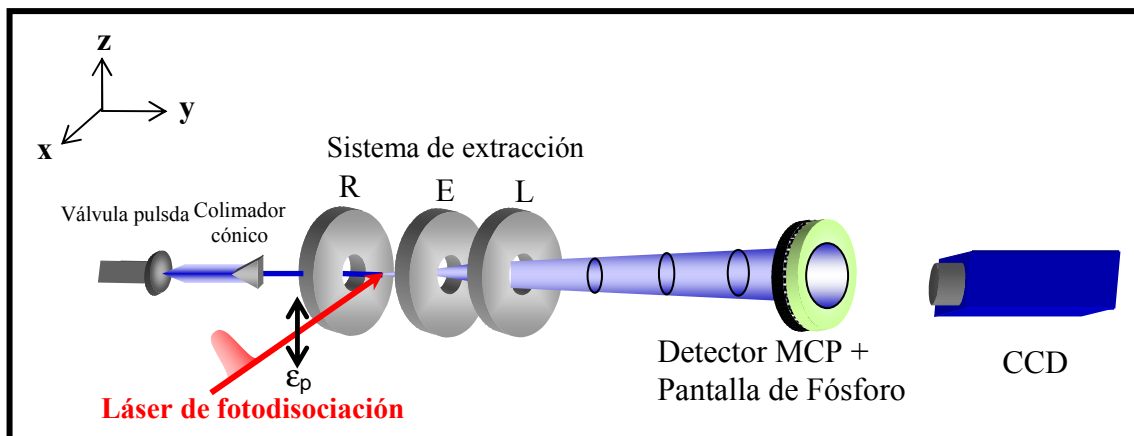
La cartografía de velocidades con imágenes de iones o VMI (del inglés, *Velocity Map Imaging*), desarrollada por Eppink y Parker [17] es un perfeccionamiento de la técnica de imágenes de iones introducida por Houston y Chandler [18,19].

En los primeros experimentos de imágenes de iones, la esfera en expansión de partículas cargadas se proyectaba sobre el plano de un detector tras expandirse a lo largo de un tubo de tiempo de vuelo, obteniendo así una imagen en dos dimensiones (2D) de la esfera de iones. La ventaja principal de la obtención de imágenes de iones es la posibilidad de la extracción directa de información acerca de la distribución angular así como de la distribución de energía cinética de los fragmentos. Sin embargo, estas ventajas quedaban enmascaradas por la baja resolución que permitía esta técnica, ya que cuando el láser de fotodisociación incidía sobre el haz molecular, se producía la fotodisociación a lo largo de una región extensa, de modo que un conjunto de esferas formadas en diferentes puntos volaban, una vez ionizadas, hacia el detector, incidiendo por tanto en diferentes regiones del mismo. Este hecho hacía que las imágenes 2D generadas apareciesen borrosas.

Este problema fue solucionado con la utilización de un sistema de lentes electrostáticas sin malla (*gridless*) que focalizaba las trayectorias de las esferas cargadas hacia el detector mediante la aplicación de un campo eléctrico inhomogéneo, de tal modo que, independientemente del punto en el haz molecular en el que se forman las esferas, los iones con el mismo vector velocidad son enfocados en la misma posición del detector. Con esta técnica se mejoró un factor 20 la resolución en energía cinética con respecto a las imágenes de iones convencionales, llegando a una resolución típica en VMI del 2% al 10%. Esto hace que la técnica de VMI se haya convertido en una herramienta enormemente valiosa en el estudio de la dinámica molecular de reacciones químicas fotoiniciadas [20,21].

La aplicación de la técnica de VMI se muestra en la Figura 1.8. Un haz molecular es colimado a lo largo de una dirección (que coincide con el eje  $y$  en la Figura), y es atravesado por el láser de fotodisociación, cuya polarización debe ser paralela al plano del detector, plano  $xz$  en la Figura 1.8, y por tanto, en la configuración indicada, debe coincidir con el eje  $z$ . Los fragmentos neutros son ionizados mediante un pulso láser de ionización, que generalmente es selectivo respecto al estado cuántico del fragmento

aplicando la técnica REMPI. Estos iones, formados entre el sistema de lentes electrostáticas, son repelidos hacia la zona de vuelo libre o TOF.



**Figura 1.8.** Esquema de un experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones en condiciones de VMI. Tras la interacción del haz molecular, producido en una válvula pulsada a través de un colimador cónico o skimmer, con el pulso láser de fotodisociación, los fragmentos forman las esferas de Newton, que son posteriormente ionizadas por un segundo pulso láser y aceleradas por el campo eléctrico generado en el sistema de extracción (placas repulsora (R), extractora (E) y lente (L)). Finalmente, son detectadas en el detector MCP y la fluorescencia emitida por la pantalla de fósforo es recogida en una cámara CCD.

El sistema de lentes electrostáticas consta esencialmente de tres placas, como se ve en la Figura, en una configuración que sigue el diseño original de Wiley-McLaren [22], pero sin mallas (de izquierda a derecha, en la dirección de propagación del haz molecular, placa repulsora (R), extractora (E) y lente (L)). A las placas repulsora y extractora se les aplica un voltaje en sentido decreciente con la propagación del haz molecular, de tal modo que se genera un campo eléctrico que extrae las esferas de Newton iónicas. La relación de voltajes entre estas dos placas ( $V_R/V_E$ ) se debe elegir adecuadamente para que se cumpla la condición de cartografía de velocidades, de tal modo que para dichas condiciones de extracción el radio de la imagen sea una medida directa de la velocidad del fragmento, o lo que es lo mismo, que todas las esferas de Newton formadas en el seno del haz molecular sean enfocadas en el mismo punto del detector. La lente está conectada a tierra, y tras superarla, las esferas iónicas vuelan en una zona libre de campo, TOF, hasta alcanzar el detector, de tal modo que los iones más pesados (para la misma carga) llegarán más tarde al detector. Este efecto se utiliza para hacer una detección selectiva con la masa del ión, de tal modo que el detector se activa únicamente en el intervalo temporal que corresponde a la llegada del ión de interés. Esto se denomina trabajo “pulsado” del detector.

La detección de la distribución espacial de partículas que alcanzan el detector constituye la proyección de un objeto tridimensional sobre un plano. Para extraer la información relevante sobre el proceso de disociación, debemos aplicar métodos que permitan reconstruir la distribución tridimensional de velocidades de las partículas a partir de esta proyección medida. Para ello se aplican fundamentalmente dos tipos de métodos [23]: métodos de inversión y métodos de convolución directa (del inglés, *forward convolution*).

Los métodos de inversión están basados en que, si la distribución original tridimensional posee simetría cilíndrica, entonces su proyección bidimensional en un plano que contenga a este eje contiene información suficiente para reconstruir sin ambigüedades la distribución tridimensional original. En muchos casos esto puede garantizarse, con tal de que la dirección de polarización de los láseres aplicados (fotodisociación y ionización) sea paralela al plano del detector; así, según la Figura 1.8, si el plano del detector es  $xz$ , y ya que la polarización de los láseres en esa geometría de propagación sólo puede ser perpendicular al eje  $x$ , será necesario polarizar la radiación en el eje  $z$  para garantizar la simetría cilíndrica y por tanto aplicar técnicas de inversión. En esas condiciones, las distribuciones de velocidad sobre los cortes de las esferas de Newton por planos que contengan el eje  $z$  son equivalentes, y los métodos de inversión estarán destinados a reconstruir estas distribuciones de velocidad "bidimensionales". Los métodos de inversión han sido los aplicados durante este trabajo, y por ello se les dedicará un estudio detallado más adelante.

Cuando la simetría cilíndrica se rompe, las rodajas antes descritas de las esferas de Newton dejan de ser equivalentes, de modo que se deben aplicar métodos de convolución directa; con estos métodos, se simulan las distribuciones usando un modelo que genera imágenes 2D que deben ser comparadas con las medidas experimentales en un proceso iterativo. Posteriormente, una vez encontradas las imágenes 2D simuladas adecuadas, se obtienen de ellas las distribuciones 3D.

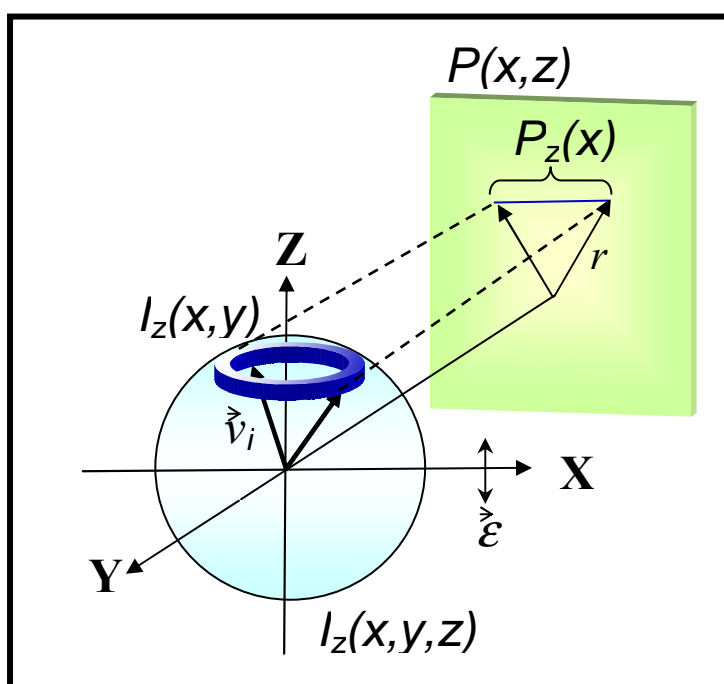
#### 1.1.5.1. Reconstrucción de las imágenes 2D: métodos de inversión

Describiremos brevemente el fundamento de los métodos de inversión. Sea el eje  $z$ , como se muestra en la Figura 1.9, el eje de simetría cilíndrica; se denomina  $I(x,y,z)$  a la distribución 3D de la imagen y  $P(x,z)$  a la proyección 2D en el plano del detector (plano  $xz$ ). La distribución 2D de iones medida,  $P(x,z)$ , se puede escribir en función de la distribución 3D original,  $I(x,y,z)$  como

$$P(x,z) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x,y,z) dy \quad (1.21)$$

$$f(x) = P(x, z_0) = \int_{-\infty}^{\infty} s(x, y) dy = 2 \int_0^{\infty} s(x, y) dy \quad (1.22)$$

donde  $s(x,y)=I(x,y,z_0)$  y se corresponde con una rodaja de la distribución 3D perpendicular al eje de simetría cilíndrica.



**Figura 1.9.** Representación esquemática de la distribución 3D de velocidades de los fragmentos con simetría cilíndrica en torno al eje  $z$  y su proyección en un plano 2D. En un experimento de VMI, el detector está al final del eje y el láser se propaga a lo largo del eje  $x$  con polarización paralela al eje  $z$ .

A partir de este punto, hay varios procedimientos matemáticos para recobrar  $s(x,y)$  a partir de  $f(x)$ , que es el conjunto de funciones medidas, para reconstruir la distribución de velocidades original, como son la Transformada de Abel, la Transformada de Hankel [24], la proyección hacia atrás o pelado de cebolla (del inglés, *onion peeling*) [23] o métodos iterativos [25]. Cabe destacar, entre los métodos más recientes de inversión de imágenes, el método BASEX [26], en el cual se aplica al método de Transformada de Abel lo que se conoce como expansión de funciones de base, y su evolución, el método pBASEX [27], en el que se aplica el método BASEX en un sistema de coordenadas polares. Ya que tanto el método BASEX como el método pBASEX han

sido los dos métodos aplicados en el tratamiento de las imágenes medidas en este trabajo, se describirán con cierto detalle, así como la Transformación de Abel.

Lo que se denomina como **Transformada de Abel** es una transformación que se utiliza frecuentemente para el análisis de funciones esférica o cilíndricamente simétricas. La transformada de Abel de una función  $s(r)$  viene dada por

$$f(x) = 2 \int_x^\infty \frac{s(r)r}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (1.23)$$

La *transformada inversa*, por la cual se recupera  $s(r)$  a partir de la función medida  $f(x)$  se obtiene aplicando una transformada de Fourier según

$$s(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{df/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (1.24)$$

La ecuación 1.24 puede aplicarse directamente para la extracción de  $s(r)$  a partir de la función medida  $f(x)$ . De este modo, es posible reconstruir la distribución 3D original, ya que aplicando la ecuación (1.22), para cada rodaja de la imagen proyectada,  $f(x, z_0)$ , es posible obtener la función  $s(r, z_0)$ . Sin embargo, la resolución de la ecuación (1.24) no es sencilla debido a la singularidad de la función en  $r^2 = x^2$  y al hecho de que la derivada en la integral magnifica el ruido de la imagen medida.

La **Transforma de Hankel**, propuesta por Smith y Keefer [24], trabaja sobre la transformada de Fourier de la ecuación (1.22)

$$F\{f(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} s\left(\sqrt{x^2 + y^2}\right) e^{-2\pi i x q} dx dy \quad (1.25)$$

obteniéndose  $s(r)$  a través de

$$s(r) = H\left[F\{f(x)\}\right] = 2\pi \int_0^\infty q J_0(2\pi r q) \left[ \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i x q} dx \right] dq \quad (1.26)$$

donde  $J_0$  es la función de Bessel de orden cero. Con éste método se elimina gran parte del ruido introducido en la transformada de Abel, sin embargo no se llega a reducir completamente, puesto que la función de Bessel  $J_0$  oscila rápidamente en las proximidades del origen, de modo que el ruido es considerable a lo largo de una línea central de la imagen reconstruida.

En el método de **proyección hacia atrás** o **pelado de cebolla** (del inglés, *onion peeling*) [23], se realiza la transformación de coordenadas del espacio de distribución de velocidades,  $(r, \theta)$ , al plano de la imagen  $(x, z)$ . En general, esta función es muy complicada, aunque cuando se cumple que la energía electrostática adquirida por los iones en la región de aceleración es muy superior a su energía cinética inicial, puede

simplificarse, pudiendo obtener una expresión analítica que se puede aplicar para proyectar los puntos de la imagen medida hacia atrás para recobrar sus orígenes en la distribución de velocidades que se quiere reconstruir.

El método desarrollado por Vrakking es un método iterativo [25] en el que, a través de la distribución angular y distribuciones de velocidades obtenidas de la imagen en 2D, se genera una distribución de velocidades 3D de prueba, a partir de la que se reconstruye una imagen 2D de prueba. Las distribuciones de velocidades sacadas de las distribuciones 2D medidas y las 3D de prueba se comparan, para después aplicar correcciones a la distribución 3D de prueba, y comparar las dos distribuciones 2D. Estos pasos se repiten hasta que las distribuciones 2D medidas y calculadas sean iguales.

Reisler y colaboradores [26] propusieron en 2002 un método en el que los datos de la proyección experimental se expanden sobre una base de funciones que son proyecciones analíticas de funciones similares a las gaussianas y sin singularidades. Los coeficientes de esta expansión proporcionan directamente la información que se requiere para la reconstrucción de la distribución tridimensional de velocidades. El método se conoce como **BASEX** (del inglés, *BA*sis *SE*t *EX*pansion).

La distribución 3D de velocidades, que es cilíndricamente simétrica, puede describirse como una función que depende de dos coordenadas,  $I=I(r,z)$ , donde el eje  $z$  es el eje de simetría. La proyección de esta función en el plano  $xz$  del detector,  $P(x, z)$ , vendrá dada por la integral de Abel

$$P(x, z) = 2 \int_{|x|}^{\infty} \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (1.27)$$

En términos experimentales, la proyección  $P(x, z)$  es medida como un conjunto de datos cuyos elementos están definidos en un espacio en dos dimensiones,  $(x_i, z_j)=(i, j)$ , determinado por el número de píxeles de la cámara CCD, siendo el tamaño total en píxeles de  $N_x \times N_z$ , que normalmente se sitúa en  $10^5$ - $10^6$ . Así, experimentalmente se obtiene una función proyección digitalizada,  $\mathbf{P}$ , cuyos elementos  $\mathbf{P}_{ij}$ , vienen dados por

$$\mathbf{P}_{ij} = 2 \int h(x - x_i, z - z_i) dx dz \int_{|x|}^{\infty} \frac{rI(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (1.28)$$

donde  $h(x,z)$  define una función instrumental.

La idea del método BASEX es hacer una expansión de la función  $I(r,z)$  en funciones de base  $f_k(r,z)$ , de esta forma, según

$$I(r, z) = \sum_{k=0}^{K-1} C_k f_k(r, z) \quad (1.29)$$

Entonces, será posible describir la función distribución de velocidades en 3D,  $I(r,z)$  y su proyección  $\mathbf{P}$ , como expansiones del conjunto de funciones de base empleando los mismos coeficientes

$$\mathbf{P}_{ij} = \sum_{k=0}^{K-1} C_k \mathbf{G}_{kij} \quad (1.30)$$

donde

$$\mathbf{G}_{kij} = 2 \int h(x-x_i, z-z_i) dx dz \int_{|x|}^{\infty} \frac{r f_k(r, z)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (1.31)$$

o bien, expresado en forma matricial,  $\mathbf{P}=\mathbf{C}\mathbf{G}$ , donde  $\mathbf{C}$  es el vector de coeficientes,  $\mathbf{C}=(C_0, \dots, C_{K-1})$  y  $\mathbf{G}$  la matriz de proyección de base,  $\mathbf{G}=(\mathbf{G}_0, \dots, \mathbf{G}_{K-1})^T$ .

Hay que hacer notar que, en general, el número de funciones de base puede ser menor o mayor que el número de píxeles, haciendo que el problema esté, o bien insuficientemente determinado, o bien contenga demasiadas ligaduras. En ese caso, no existe  $\mathbf{G}^{-1}$ , que es lo que en principio debería calcularse para obtener el vector de coeficientes  $\mathbf{C}$ . Una solución a este problema se encuentra en el procedimiento de regularización de Tikhonov [28], según el cual

$$\mathbf{C}=\mathbf{P}\mathbf{G}^T(\mathbf{G}\mathbf{G}^T+q^2\mathbf{I})^{-1} \quad (1.32)$$

donde  $q$  es un parámetro de regularización e  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. La separabilidad del problema en  $x$  y  $z$  permite escribir las funciones como

$$\begin{aligned} I(r, z) &= \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} C_{km} \rho_k(r) \xi_m(z) \\ \mathbf{P}_{ij} &= \sum_{k=0}^{K-1} C_{km} \mathbf{X}_{ki} \mathbf{Z}_{mj} \end{aligned} \quad (1.33)$$

es decir, utilizar una base bidimensional de funciones, y obtener finalmente el vector de coeficientes  $\mathbf{C}$  como  $\mathbf{C}=\mathbf{A}\mathbf{P}\mathbf{B}$ , donde

$$\mathbf{A} = (\mathbf{X}\mathbf{X}^T + q_1^2\mathbf{I})^{-1} \mathbf{X} \quad \text{y} \quad \mathbf{B} = \mathbf{Z}^T (\mathbf{Z}\mathbf{Z}^T + q_2^2\mathbf{I})^{-1} \quad (1.34)$$

y estas matrices se escriben como

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{ki} &= 2 \int h_x(x-x_i) dx \int_{|x|}^{\infty} \frac{r \rho_k(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \\ \mathbf{Z}_{mj} &= \int h_z(z-z_j) \xi_m(z) dz \end{aligned} \quad (1.35)$$

Dado que las matrices **A** y **B** son independientes de la proyección **P**, sólo es necesario calcularlas una vez y almacenarlas. De esta manera el cálculo del vector de coeficientes **C** puede realizarse a través de una simple multiplicación de matrices.

Tras realizar la inversión, el siguiente paso es obtener las distribuciones de velocidades,  $P(v)$ , para lo que debe integrarse la señal (invertida) sobre el ángulo para cada radio aplicando la ecuación

$$P(v) = \frac{1}{(P(v))_{\max}} \int_0^{\pi} I(v, \theta) v \sin \theta d\theta \quad (1.36)$$

siendo  $1/(P(v))_{\max}$  una constante de normalización,  $v=r$  y  $\theta$  se puede obtener de  $z=r\cos\theta$ . A partir de esta ecuación, BASEX puede aplicar dos métodos para calcular la distribución de velocidades. El primero de ellos, y que BASEX aplica por defecto, se basa en transformar la ecuación (1.36) en forma discretizada

$$P(v) = \frac{1}{(P(v))_{\max}} \sum_{n=0}^v I\left(v, \frac{\pi n}{2v}\right) v \sin\left(\frac{\pi n}{2v}\right) \quad (1.37)$$

donde  $v=(1, \dots, v_{\max})$  e  $I(v, \pi n/2v)$  se calculan a través de un promedio ponderado de cuatro píxeles vecinos en la imagen reconstruida.

La alternativa para calcular la distribución de velocidades es mediante integración analítica de las funciones base utilizando la ecuación (1.36). Así, la distribución de velocidades vendrá dada por una función exacta

$$P(v) = 2 \frac{1}{(P(v))_{\max}} \sum_{k=0}^{K_x-1} \sum_{m=0}^{K_z-1} v^2 C_{km} b_{km} R_{m^2+k^2}(v) \quad (1.38)$$

siendo  $C_{km}$  los coeficientes de la expansión,  $R_{m^2+k^2}(v)$  una función de la forma  $R_n(v) = (e/n)^n v^{2n} e^{-v^2}$  y  $b_{km}$  unos coeficientes que son evaluados numéricamente según la expresión

$$b_{km} = \frac{(k^2 + m^2)^{k^2+m^2}}{(k^2)^{k^2} (m^2)^{m^2}} \cdot \frac{\Gamma(k^2+1) \Gamma(m^2+1/2)}{\Gamma(k^2+m^2+3/2)} \quad (1.39)$$

donde  $\Gamma(x)$  es la función gamma de Euler.

El método BASEX supone una mejora con respecto a los anteriores métodos de inversión mencionados. Sin embargo, persiste el problema del ruido, que se concentra en el eje transversal de la imagen. Existe una versión del programa BASEX que trabaja bajo entorno Windows y que es distribuida por los autores, Reiser y colaboradores, de forma gratuita bajo petición. Esta ha sido la aplicación del programa BASEX utilizada en este trabajo.



Finalmente, el método **pBASEX** [27], se basa en el método BASEX, pero en un sistema de coordenadas polares. La aplicación de las coordenadas polares en la definición de las funciones de base hace que el ruido se acumule en la región central de la imagen, lo cual puede ser preferible en ciertas aplicaciones. Existe una versión del programa pBASEX que trabaja en el sistema operativo Linux disponible bajo petición a los autores [27], que se ha utilizado en este trabajo. Existe además una versión del programa pBASEX que trabaja bajo entorno Windows.

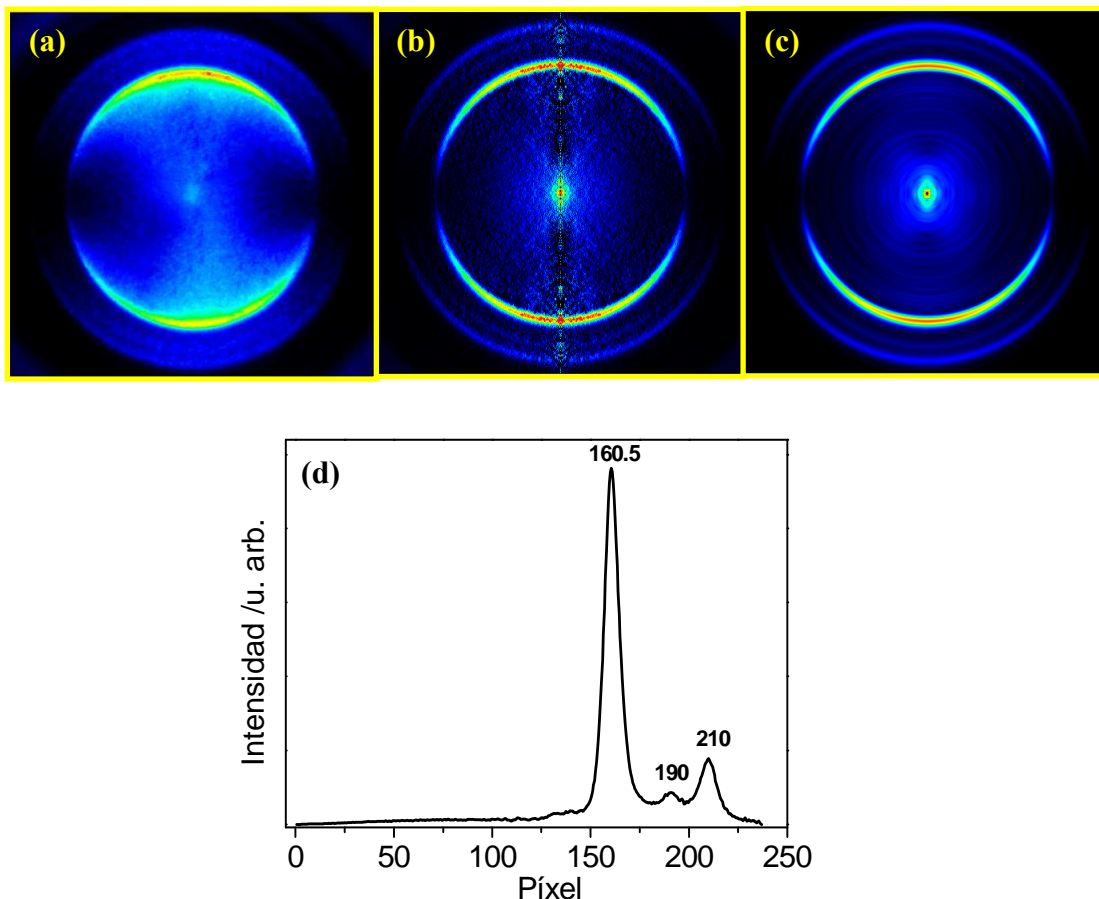
### 1.1.5.2. Anisotropía y distribución de velocidades de las imágenes

Como ya se ha dicho con anterioridad, los dos observables directamente deducibles del análisis de las imágenes de iones son la distribución de velocidades y la distribución angular.

Como ejemplo, la Figura 1.10 presenta una imagen típica medida, la imagen invertida mediante los métodos BASEX y pBASEX y la distribución de velocidades para el fragmento  $\text{CH}_3^+$  generado en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm y con detección resonante del fragmento  $\text{CH}_3$  ( $v=0$ ) mediante un esquema REMPI (2+1) a 333.5 nm a través de la transición  $3p_z \left( {}^2A_2'' \leftarrow {}^2A_2'' \right)$ .

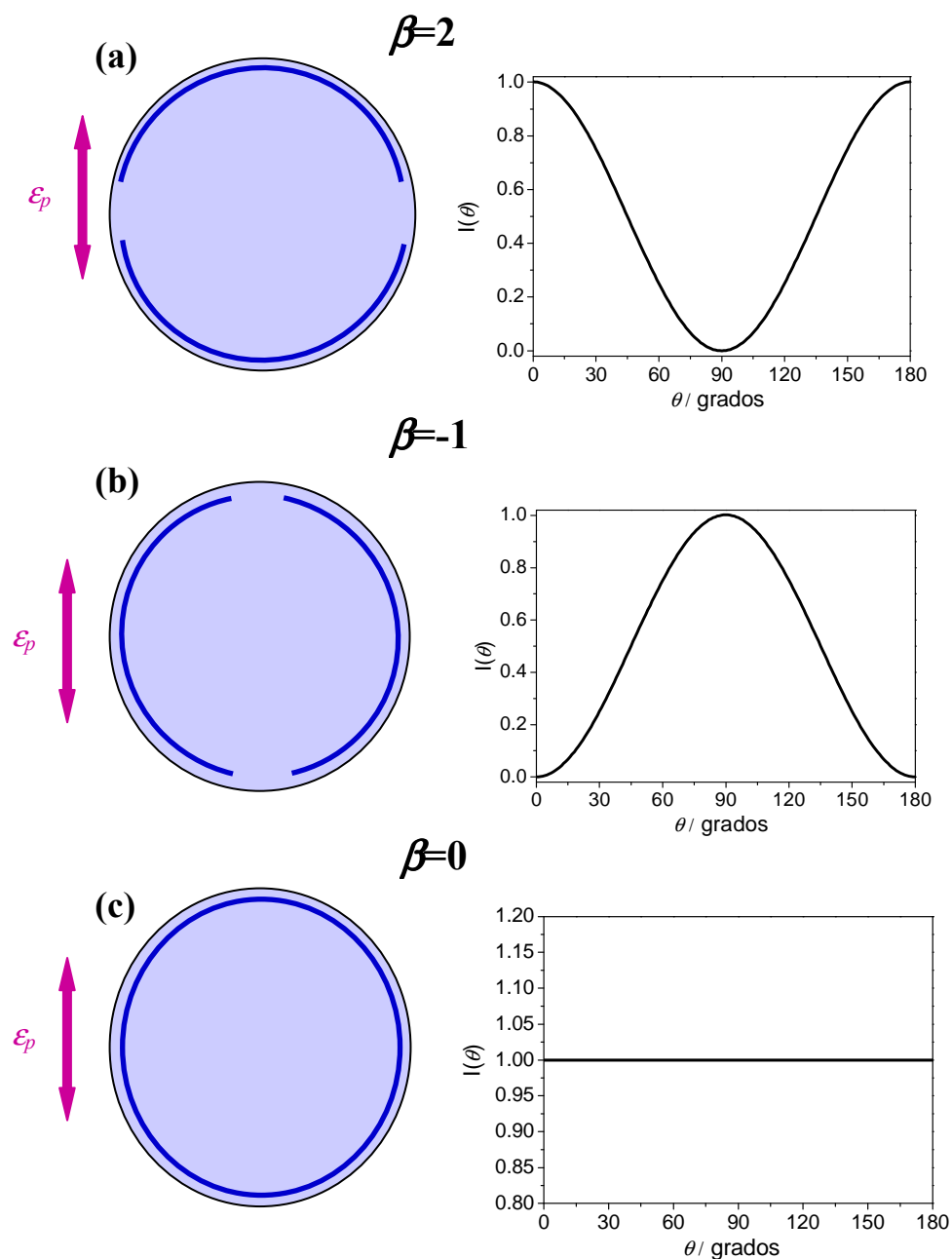
Como ya se adelantó, la inversión por el método BASEX, concentra el ruido de la transformación en el eje central de la imagen, mientras que la inversión por el método pBASEX elimina este ruido, que se concentra en la zona central de la imagen, y mejora ligeramente la resolución.

La distribución de velocidades de la Figura 1.10d se encuentra en unidades de píxeles de la CCD. Como puede verse, esta distribución presenta tres picos correspondientes a los tres anillos observados en las imágenes de la Figura 1.10, que son reflejo de los fragmentos  $\text{CH}_3$  formados con diferentes energías cinéticas, es decir, procedentes de distintos canales de fotodisociación.



**Figura 1.10.** Imágenes de  $\text{CH}_3^+$  procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm y detección resonante de  $\text{CH}_3$  ( $v=0$ ) a 333.5 nm. (a) Imagen medida. (b) Imagen invertida mediante procedimiento BASEX. (c) Imagen invertida por el método pBasex. (d) Distribución de velocidades en unidades de píxeles para  $\text{CH}_3$  tomada de la imagen (c).

La anisotropía observada en las imágenes de los fragmentos, considerando los tres casos extremos correspondientes a una transición paralela pura,  $\beta=2$ , perpendicular pura,  $\beta=-1$  e isotrópica,  $\beta=0$ , se presenta en la Figura 1.11, donde se muestra una distribución en forma de anillo para una imagen modelo, con una representación de la correspondiente distribución angular. Debe tenerse en cuenta que la anisotropía observada no es únicamente producto de la naturaleza de la transición de la excitación en la fotodisociación, sino que se ve afectada por otros factores como el tiempo de fotodisociación o los efectos de alineamiento rotacional de los fragmentos [14].



**Figura 1.11.** Representación de imágenes de iones típicas para un proceso de fotodisociación iniciado a través de una (a) transición paralela, (b) perpendicular y (c) isotrópica. A la derecha de cada imagen se ha representado la función  $I(\theta)$  en función del ángulo en grados típica para cada valor de  $\beta$ . A la izquierda de cada imagen se indica la polarización del láser de fotodisociación.

En cuanto a las distribuciones angulares de la Figura 1.10, se puede adelantar que los fragmentos  $\text{CH}_3$  presentan una anisotropía correspondiente a una transición paralela prácticamente pura (los iones se concentran en los polos de la imagen). La proximidad de los valores de  $\beta$  al valor límite de 2 permite inferir que el proceso de fotodisociación ocurre en un tiempo inferior al período de rotación de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

## 1.2. Femtoquímica

En esta Sección se realizará una breve revisión del área de la Química denominada Femtoquímica [1,4,29-32], que se centra en el estudio en tiempo real de los movimientos atómicos involucrados en las reacciones químicas elementales, como son los relacionados con la ruptura y formación de enlaces químicos y cambios geométricos en las moléculas.

Las energías cinéticas que adquieren los átomos en las transformaciones intramoleculares se sitúan en torno a 1 eV, de modo que sus velocidades típicas son del orden de 1 km/s. Esto implica que si se quiere estudiar la trayectoria de un átomo en una distancia de 1 Å se requieren tiempos de observación en torno a 10 fs. Con resolución temporal en la escala de los femtosegundos es posible “congelar” las estructuras atómicas durante las reacciones químicas en su paso desde reactivos a productos. Así, la Femtoquímica pretende dar respuesta a una serie de preguntas acerca de la dinámica molecular de los procesos químicos resueltos en el tiempo que hasta ahora no se habían podido abordar. Algunas de estas preguntas son ¿Cómo se trasfiere la energía desde los reactivos a los productos, cómo se redistribuye entre los distintos grados de libertad de éstos y cuál es la escala temporal de estos sucesos? ¿Cuál es la velocidad de las transformaciones químicas que conectan los estados cuánticos de los reactivos con los de los productos? ¿Cuáles son las características de los movimientos de los átomos que llevan hasta la obtención de los reactivos y la escala temporal en la que éstos ocurren?

### 1.2.1. Cinética y dinámica. Una breve revisión histórica

A finales del siglo XIX, Arrhenius [3] contribuyó de forma relevante al ámbito de la Cinética Química al describir la dependencia de las velocidades de las reacciones químicas con la temperatura a través de la conocida ecuación empírica que lleva su nombre y que relaciona el coeficiente cinético (o constante cinética) de la reacción,  $k(T)$ , con la temperatura

$$k(T) = Ae^{-E_a/k_B T} \quad (1.40)$$

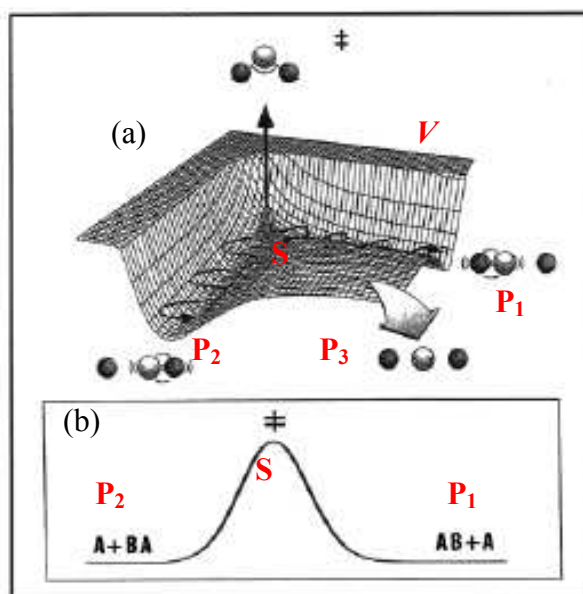
En esta ecuación,  $A$  es un factor pre-exponencial, cuya dependencia con la temperatura es pequeña,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $E_a$  es la que Arrhenius denominó energía de activación de la reacción química, y que representa la barrera energética que deben superar las moléculas para que se produzca la transformación química de reactivos a productos. De forma intuitiva, Arrhenius adelantó que en el transcurso del proceso químico de reactivos a productos, los primeros deben pasar por un cierto estado activado o complejo activado asociado precisamente con el máximo de una

barrera de energía definida por la propias naturaleza de dicho complejo para que se produzca la ruptura de enlaces químicos en los reactivos y la formación de nuevos enlaces químicos en los productos.

El coeficiente cinético  $k(T)$  es, sin embargo, una magnitud macroscópica promediada de los procesos cinéticos microscópicos estado a estado que involucran todas las posibles colisiones entre los reactivos, con distintas velocidades relativas, orientaciones, fases vibracionales y rotacionales y parámetros de impacto. La cuestión a resolver por tanto es saber cómo las moléculas reactivas se aproximan, colisionan e intercambian energía para producir ruptura y formación de enlaces en el proceso de reactivos a productos y es a esto a lo que se dedica la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas [33].

Durante mucho tiempo, la teoría ha ido por delante de los experimentos en este campo. La primera superficie de energía potencial (SEP) semiempírica fue calculada en 1931 por Eyring y Polanyi [34] para la reacción  $H+H_2$ . En esta SEP se describe el movimiento de los núcleos desde los reactivos hasta los productos, pasando por un punto en forma de silla de montar, el Estado de Transición, denominado así para hacer énfasis en que las especies que se encuentran en esta región de la superficie son especies transitorias entre reactivos y productos. Este trabajo pionero supuso, de hecho, el nacimiento de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas, permitiendo por primera vez visualizar la reacción química como una trayectoria sobre la superficie de energía potencial, en la que el Estado de Transición se encuentra en una máximo de energía potencial respecto de todas las coordenadas a excepción de una que se denomina coordenada de reacción y define el camino de mínima energía para la reacción química.

La Figura 1.12 muestra una representación de una SEP para un sistema triatómico ABA [35]. Los reactivos son excitados hasta el punto **S** (punto silla) de la superficie  $V$  desde una superficie inferior. Las especies químicas generadas en torno al punto **S** son complejos activados  $[ABA]^\ddagger$ , que corresponden a todas las posibles configuraciones de ABA significativamente perturbadas con respecto a la energía potencial de los reactivos  $A+BA$  o de los productos  $AB+A$ . Desde este punto de energía potencial máxima, el sistema puede evolucionar a lo largo de la coordenada de reacción para dar los productos  $AB+A$  a lo largo de la trayectoria de mínima energía **P**<sub>1</sub>, para dar los productos  $A+BA$  a lo largo de la trayectoria de mínima energía **P**<sub>2</sub>, o bien, seguir la trayectoria **P**<sub>3</sub> que conduce a la configuración de tres átomos separados  $A+B+A$ . Es evidente, que el acto químico de ruptura y formación de enlaces químicos ocurre en las proximidades del punto **S** y dependerá de la trayectoria seguida en la SEP.



**Figura 1.12.** Representación en tres dimensiones (a) y en dos dimensiones (b) de una superficie de energía potencial para un sistema ABA, donde se distingue el punto de silla (S) en torno al cual se encuentran los complejos activados  $[ABA]^\ddagger$  y tres posibles trayectorias desde el punto de silla que llevan a la formación de  $AB+A$  ( $P_1$ ), de  $A+BA$  ( $P_2$ ) y a la formación de  $A+B+A$  ( $P_3$ ). Figura adaptada de la Ref. [35].

En 1935, Eyring, e independientemente Evans y Polanyi, formularon la Teoría del Estado de Transición (TET) [36], que proporciona una expresión para el coeficiente cinético,  $k(T)$ , y su dependencia con la temperatura,

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_{BA}} e^{-E_0/k_B T} \quad (1.41)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $h$  es la constante de Planck y  $Q_i$  son las funciones de partición de los reactivos ( $A+BA$ ) y del estado de transición ( $[ABA]^\ddagger$ ). La energía  $E_0$  es la altura de la barrera de potencial clásica de la SEP, que se encuentra en el punto de silla S. El punto de silla constituye por tanto una barrera divisoria de la SEP de modo que todos los complejos activados que la atraviesan ineludiblemente dan lugar a productos.

Según la TET, la reacción más rápida tendrá lugar cuando  $k(T) = k_B T/h$ , lo cual representa básicamente la frecuencia de paso por el Estado de Transición. Considerando, por ejemplo, temperatura ambiente, el factor de frecuencia tiene un valor de  $6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , lo que equivale a  $\approx 170 \text{ fs}$ , estando este valor en la escala de las vibraciones moleculares, 10-100 fs.

El primer cálculo de trayectorias clásicas realizado por Hirschfelder, Eyring y Topley [37] para la reacción de intercambio de hidrógeno  $H+H_2$ , demostró que la escala

temporal necesaria para seguir la dinámica molecular de la ruptura y formación de enlaces químicos es la escala de los femtosegundos. Más tarde, Karplus, Bunker y otros estimaron que en realidad las escalas temporales podían variar desde los picosegundos hasta los femtosegundos, dependiendo del tipo de reacción estudiada (reacciones que transcurren a través de complejos de larga vida frente a reacciones directas).

De acuerdo con estos estudios teóricos pioneros, es importante acotar la resolución temporal necesaria para detectar los complejos activados y seguir su evolución, obteniendo una *película* molecular en forma de *fotogramas* de la reacción química elemental. De forma aproximada, en una SEP típica como la mostrada en la Figura 1.12, la trayectoria que representa la reacción química desde reactivos a productos implica cambios en la estructura de los núcleos del orden de 10 Å. Teniendo en cuenta la velocidad típica de los átomos en fase gaseosa, se necesitarían tiempos del orden de  $10^{-12}$  a  $10^{-11}$  s para recorrer esa distancia. Sin embargo, dado que estamos interesados en detectar complejos activados, es decir, especies suficientemente perturbadas con respecto a reactivos y productos como consecuencia de la proximidad de todos los átomos que los constituyen, sería necesaria una resolución temporal del orden de 1 ps para poder observarlos. Pero para poder obtener *fotogramas* que correspondan a estructuras congeladas de los complejos activados y, por tanto, una resolución espacial del orden de 0.1 Å, la ventana temporal de observación tendría que situarse entre 10 y 100 fs.

Por tanto, las estimaciones teóricas pioneras mencionadas anteriormente predicen que los complejos activados atraviesan la región en torno al Estado de Transición de la SEP en un intervalo temporal similar al de una vibración molecular. En los años 1930, cuando se desarrollaron estos modelos teóricos, era impensable para cualquier investigador experimental en el ámbito de la cinética poder llevar a cabo experimentos con esta resolución temporal.

Hubo que esperar prácticamente 50 años para que las técnicas experimentales aplicadas a la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas evolucionasen suficientemente como para abordar la observación de los complejos activados de las reacciones químicas. En concreto, la combinación de técnicas de haces moleculares y de espectroscopía (quimiluminiscencia y espectroscopía láser) permitieron desarrollar la Espectroscopía del Estado de Transición (EET) [38].

El primer experimento que podría considerarse dentro de esta categoría fue realizado en 1982 por Polanyi y colaboradores [39,40] para la reacción bimolecular  $F+Na_2 \rightarrow NaF+Na^*$ , donde el producto  $Na^*$  emite fluorescencia a una longitud de onda característica (la línea D del sodio). En estos experimentos de cruce de haces moleculares fue posible la detección de fluorescencia atribuida a los complejos activados  $[FNa_2]^{‡*}$ ,

observada como una emisión débil a ambos lados de la emisión principal debida a  $\text{Na}^*$  y fue posible estimar un tiempo de vida para las especies transitorias  $[\text{FNa}_2]^{\ddagger*}$  de  $10^{-12}$  s a partir de la comparación de intensidades de emisión de  $[\text{FNa}_2]^{\ddagger*}$  y  $\text{Na}^*$ .

De forma paralela, Brooks y colaboradores [41] realizaron experimentos similares para la reacción  $\text{K} + \text{NaCl} + h\nu \rightarrow \text{KCl} + \text{Na}^*$ , midiéndose en este caso la absorción láser a longitudes de onda hacia el rojo y hacia el azul de la línea D del sodio, observándose de nuevo contribuciones atribuidas a las especies transitorias  $[\text{KClNa}]^{\ddagger*}$ .

En cualquier caso, tanto en los experimentos de Polanyi y colaboradores [39,40] como en los de Brooks y colaboradores [41], el problema fundamental radicaba en la baja intensidad de las señales procedentes de las especies transitorias y, por tanto, en la dificultad de su medida.

Desde una aproximación puramente espectroscópica, Kinsey y colaboradores [42-45] fueron capaces de obtener información sobre las especies transitorias de un proceso de fotodisociación molecular a partir de los espectros obtenidos por espectroscopía Raman resonante. Estos experimentos, aunque se llevan a cabo en el dominio de las frecuencias, permiten determinar la evolución del sistema molecular durante los primeros femtosegundos del proceso de ruptura del enlace químico en la disociación. Una vez generados los complejos activados en la SEP disociativa por excitación de la molécula de partida, la evolución temporal de estos complejos activados se manifiesta en la emisión de radiación a estados cuánticos definidos del estado fundamental. Esta emisión está dictada por los factores Franck-Condon para las sucesivas configuraciones a medida que el estado de transición da lugar a productos. Un claro ejemplo de esta metodología es precisamente la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A [43,45], donde se observó una larga progresión de sobretonos en el espectro de emisión correspondiente al modo de tensión de enlace C-I ( $\nu_3 \approx 530 \text{ cm}^{-1}$ ) hasta  $\nu_3=29$ . Cada miembro de esta progresión fue interpretado como el *tic* de un reloj que cronometra el proceso de disociación.

Una alternativa que no implica acceder al Estado de Transición desde un estado molecular enlazado (que define la configuración de partida), es la de generar complejos moleculares por medio de interacciones de van der Waals, previamente a que ocurra la reacción química. Dado que las especies que constituyen el complejo se encuentran separadas únicamente unos pocos Å, la reacción se fotoinicia desde un Estado de Transición hasta los productos. Los primeros experimentos en este sentido fueron realizados por Soep y colaboradores [46] y Wittig y colaboradores [47]. En este último caso, después de formar complejos de van der Waals  $\text{IH}\cdots\text{OCO}$ , un pulso láser comienza la disociación de la molécula de HI, produciendo átomos de H *calientes* que reaccionan con la molécula de  $\text{CO}_2$  para dar los productos OH y CO.



En esta misma dirección, los experimentos realizados por Neumark y colaboradores [48] consisten en formar un complejo que sólo existe en forma de anión y, a continuación, medir la emisión de electrones cuando un pulso láser transforma el anión, por ejemplo  $ABC^-$ , en el complejo activado  $[ABC]^\ddagger$ . La distribución de energía de los electrones es una medida directa de los estados cuánticos de la especie transitoria, que serán, preferentemente, modos vibracionales ortogonales a la coordenada de reacción. Ejemplos de este método son los sistemas  $I+HI$  [49] y  $F+H_2$  [50].

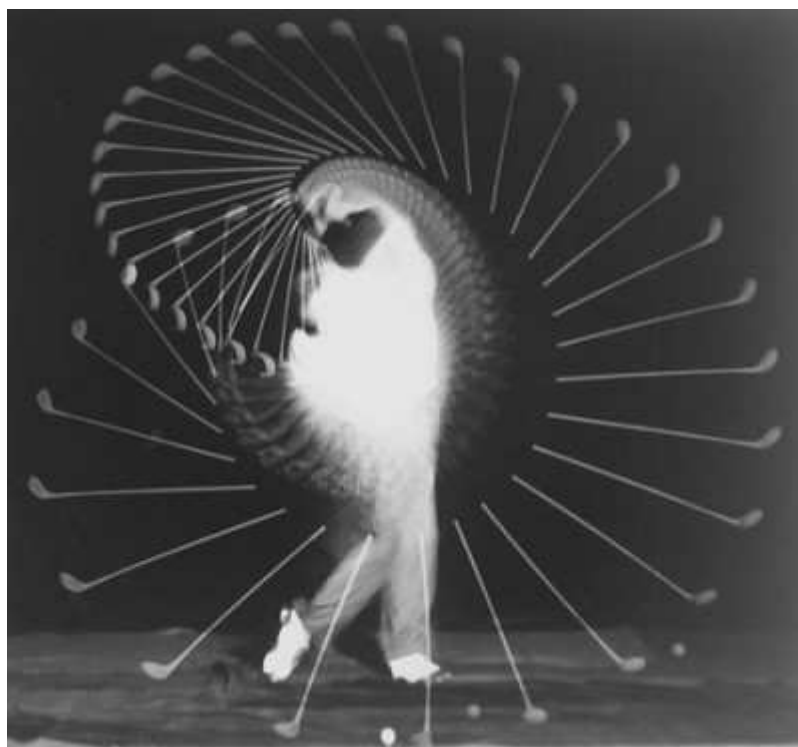
No fue, sin embargo, hasta que se desarrollaron láseres pulsados en el régimen temporal de los femtosegundos que se consiguió medir directamente (en *tiempo real*) el tiempo de ruptura de un enlace químico. Además, en un hito sin precedentes, fue posible detectar y caracterizar los complejos activados de la reacción química. Estos experimentos pioneros realizados por Zewail y colaboradores [1,4,29-32] a finales de los años 1980 dieron nombre a la Espectroscopía del Estado de Transición en la escala de Femtosegundos, que denominaremos FTS (del inglés *Femtosecond Transition State Spectroscopy*). La relevancia de estos experimentos se vio recompensada sólo 10 años después con el Premio Nobel de Química de 1999, otorgado a Zewail “por sus estudios sobre los estados de transición de las reacciones químicas mediante la espectroscopía de femtosegundos” [4], dando lugar a su vez al nacimiento de la Femtoquímica como nueva disciplina científica dentro de la Química.

### 1.2.2. Espectroscopía del estado de transición en la escala de los femtosegundos

La diferencia fundamental entre los métodos experimentales de ETT que se acaban de revisar y la Espectroscopía del Estado de Transición en la escala de Femtosegundos, FTS, radica en el hecho de que esta última permite seguir la dinámica de la reacción resuelta en el tiempo de forma directa (se suele decir en *tiempo real*) en la escala en la que suceden los fenómenos de ruptura y formación de enlaces químicos, los femtosegundos.

La Figura 1.13 muestra una composición de fotogramas que representa una película de la secuencia de sucesos en la que un golfista golpea la pelota para alcanzar el objetivo de introducir la misma en el agujero del *green*. En esta secuencia el estado inicial corresponde a la posición original del golfista con el palo por encima de su cabeza y el estado final es aquel en el que la pelota ha sido lanzada hacia el objetivo, encontrándose el palo prácticamente en la espalda del golfista. Son los detalles intermedios, captados por la cámara fotográfica de alta velocidad, los que determinan precisamente el resultado final. Del mismo modo, la FTS pretende seguir el movimiento de los núcleos de una molécula desde que éstos comienzan a alejarse en la superficie de energía potencial excitada tras

absorber fotones del pulso láser de fotodisociación hasta que están suficientemente alejados entre sí como para poder hablar en términos de fragmentos libres, pasando por las distintas distancias internucleares y orientaciones del complejo de transición hasta que converge en los productos.



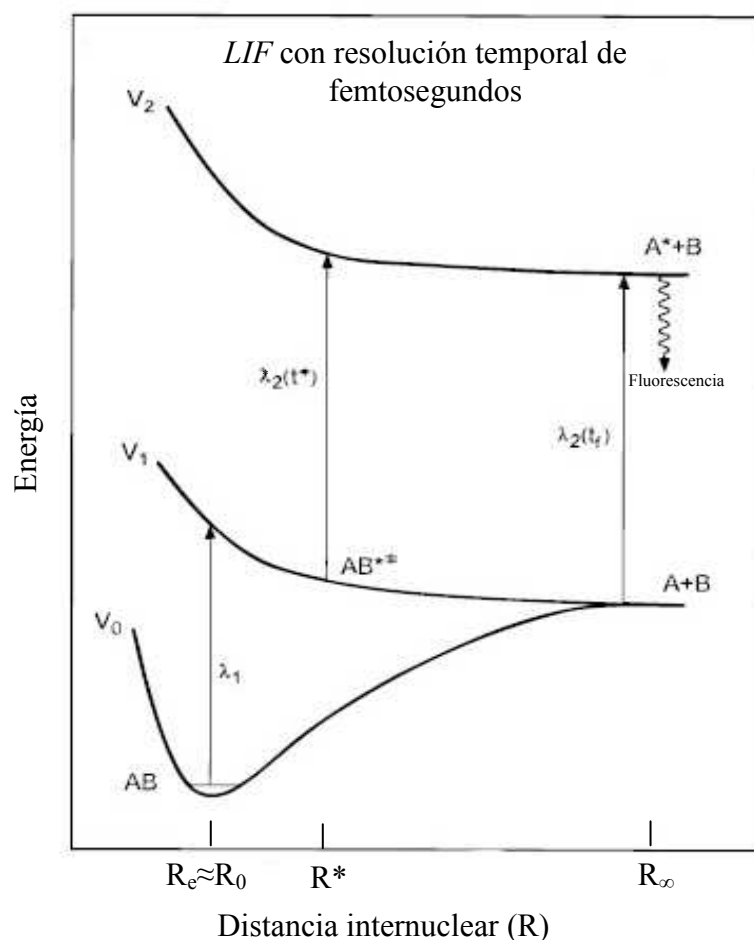
**Figura 1.13.** Composición de la secuencia de fotografías tomada por el Dr. Harold Edgerton siguiendo el movimiento de un palo de golf desde que el golfista se prepara para dar el golpe a la pelota hasta que se finaliza el movimiento del golpe.

Estudiar el movimiento de los núcleos en una molécula en forma de fotogramas implica disponer de una resolución espacial igual o menor de  $0.1 \text{ \AA}$  y el proceso puede iniciarse con un origen de tiempos definido mejor que  $10 \text{ fs}$ . Esto puede conseguirse empleando pulsos láser en la escala de los femtosegundos, puesto que de esta forma es posible generar una localización coherente que permite la visualización del movimiento de los átomos como partículas clásicas y cuya contrapartida cuántica es la propagación de un paquete de ondas. El concepto de paquete de ondas localizado y coherente está relacionado con el principio de incertidumbre de Heisenberg, puesto que a la resolución espacial le corresponde una incertidumbre en el momento, que tiene como consecuencia la localización espacial. La preparación coherente del sistema molecular proporcionada por la excitación con pulsos láser de femtosegundos es uno de los ingredientes más importantes en la FTS.

Para la realización de un experimento de FTS es necesario emplear un esquema de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos, donde un primer pulso de bombeo excita la molécula de reactivo hasta un cierto estado electrónico excitado, por ejemplo repulsivo, desde el cual se inicia la disociación y se define el origen de tiempos. Retrasado un cierto tiempo con respecto al primero, un segundo pulso láser de sonda, cuya longitud de onda y potencia son seleccionadas adecuadamente, detecta los productos de la reacción o las especies transitorias, normalmente empleando técnicas de espectroscopía láser, tales como la fluorescencia inducida por láser o la ionización multifotónica resonante. A medida que avanza el tiempo desde que se inició la reacción inducida por el pulso láser de bombeo, o lo que es lo mismo, a medida que aumenta el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, el pulso láser de sonda será absorbido sólo si su longitud de onda coincide con la energía de excitación de uno de los fragmentos de la disociación. Esta absorción del láser de sonda tendrá tanto mayor probabilidad cuanto más alejado este el fragmento que se desea detectar de su correspondiente co-fragmento, pudiéndose considerar ambos como fragmentos libres. Sin embargo, esto no ocurre de forma instantánea, definiéndose entonces una región de acoplamiento óptico característica, que dependerá de la forma de las superficies de energía potencial involucradas y del ancho de banda (espectral) del pulso láser de sonda de femtosegundos. La señal FTS (fluorescencia o iones) medida corresponderá a la absorción del pulso láser de sonda por parte del fragmento en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

Los experimentos de FTS pueden ser clasificados en dos grupos según se ajuste la longitud de onda del pulso láser de sonda a las propiedades espectroscópicas del sistema molecular en estudio. Pueden definirse, así, experimentos *en resonancia*, cuando la longitud de onda del pulso láser de sonda es resonante con la absorción de alguno de los productos de reacción (fragmentos libres), o experimentos *fuera de resonancia*, cuando esta longitud de onda no es exactamente resonante con la absorción de los fragmentos, pero puede ser resonante con especies intermedias entre la molécula excitada inicial y los fragmentos separados.

Cada uno de estos dos tipos de experimentos de FTS se estudiará en detalle más adelante. Sin embargo, a continuación se va a explicar cómo suceden los experimentos de FTS en términos de las superficies de energía potencial implicadas. Para ello, se toma como ejemplo una supuesta molécula AB cuyas superficies de energía potencial se muestran de manera esquemática en la Figura 1.14. En este esquema,  $V_0$  es el estado electrónico fundamental de la molécula,  $V_1$  es el estado electrónico excitado disociativo, donde ocurre la reacción de disociación, y  $V_2$  corresponde a un estado electrónico excitado superior.



**Figura 1.14.** Diagrama esquemático en términos de superficies de energía potencial de una molécula genérica  $AB$  que describe un experimento de FTS típico de bombeo y sonda con resolución temporal de femtosegundos. Figura adaptada de la Ref. [51].

En una primera etapa, la molécula  $AB$  es excitada desde el estado electrónico fundamental,  $V_0$ , hasta el estado electrónico excitado repulsivo,  $V_1$ , por medio de un pulso láser de bombeo de longitud de onda  $\lambda_1$ . Se toma como tiempo cero el centro del perfil temporal del pulso láser de bombeo, de modo que la distancia internuclear inicial  $R_0$  de la molécula se define como la distancia entre los fragmentos a tiempo cero y, en general, no dista mucho de la distancia internuclear de equilibrio  $R_e$ .

Desde  $V_1$  el paquete de ondas formado evolucionará en función del tiempo, de tal modo que a medida que aumenta  $t$  aumenta  $R$  hasta llegar a una distancia  $R_\infty$  para la cual los fragmentos  $A$  y  $B$  no interaccionan. Pasado un cierto tiempo  $t=\tau$ , la molécula será irradiada por el pulso láser de sonda,  $\lambda_2$ , el cual abre una ventana óptica de detección (o región de acoplamiento óptico) en la superficie de energía potencial  $V_1$ , definida por la anchura de banda del láser, de tal modo que sólo absorberían el fotón de sonda las configuraciones a tiempo  $\tau$  que permitan una transición vertical a la superficie  $V_2$ . Esta

región de acoplamiento óptico, depende, tanto de la diferencia de energía entre las superficies  $V_1$  y  $V_2$  como de la frecuencia y la anchura espectral del láser de sonda.

Finalmente, la señal FTS será detectada mediante LIF desde el estado  $V_2$ , como se indica en la Figura 1.14, o por ejemplo, por ionización multifotónica resonante generada por el pulso láser de sonda. La absorción del pulso láser de sonda puede ser por parte del fragmento libre (A ó B) cuando la longitud de onda de éste se sintoniza con alguno de los fragmentos libres, para  $R_\infty$ ,  $\lambda_2 = \lambda_2(t_f)$ , o puede corresponder con la absorción del complejo de transición, para  $R^*$ , cuando la longitud de onda de la sonda se sintoniza de tal modo que sea absorbida por los complejos de transición,  $\lambda_2 = \lambda_2^*(t^\#)$ , fuera de la sintonía de los productos libres. En este caso, para diferentes  $\lambda_2^*(t^\#)$ , se explorarán diferentes regiones de  $V_1$  a lo largo de la coordenada de reacción.

Las señales FTS obtenidas para  $\lambda_2 = \lambda_2(t_f)$ , son las que anteriormente se han denominado como medidas *en resonancia*, y permiten el cronometraje de la reacción de fotodisociación en tiempo real, mientras que aquellas donde  $\lambda_2 = \lambda_2^*(t^\#)$ , se corresponden con las que se han llamado *fuera de resonancia*, permitiendo así explorar la naturaleza de los complejos de transición.

A continuación se estudian cada uno de estos dos tipos de FTS en cierto detalle.

A continuación se describen estos dos tipos de experimentos FTS con cierto detalle.

- **FTS en resonancia: Cronometraje de la reacción.** Como ya se ha adelantado, la longitud de onda del láser de sonda se centra en este caso en la absorción resonante de uno de los fragmentos libres, de tal modo que la absorción de la sonda por el sistema molecular será despreciable hasta que los fragmentos hayan alcanzado una cierta distancia internuclear a la cual los fragmentos no interaccionan significativamente entre sí. Así, el tiempo de retraso para el cual el fotón de sonda es absorbido (que denominamos  $\tau_{1/2}$ ) es una medida directa del tiempo que tarda la ruptura del enlace. Dicho de otro modo, el experimento FTS en resonancia es una medida del tiempo real, en femtosegundos, que tarda la molécula en estudio, por ejemplo AB, en pasar de  $R_0$  a  $R_\infty$  en la superficie de energía potencial excitada, para la cual el láser de sonda abre una ventana óptica.

El comportamiento de la señal detectada, en este caso procedente de los productos, frente al tiempo, es lo que se conoce como transitorio del proceso. Para un transitorio FTS medido en resonancia se esperaría un perfil que se ajustase a una función escalón para  $t = \tau_{1/2}$ , pero para ello debería cumplirse que los pulsos láser fueran funciones  $\delta$  en tiempo y en energía, y que el paquete de ondas que se

desplaza por  $V_l$  lo hiciera sin dispersión, siendo despreciable la anchura de línea de absorción. Sin embargo, en general ninguna de estas dos condiciones se cumple, lo que produce que la forma del transitorio no sea una función escalón. Para pulsos láser de transformada límite de Fourier (gaussianos) se cumple que  $\Delta\nu\Delta t = 0.44$ , donde  $\Delta\nu$  y  $\Delta t$  son las anchuras a mitad de altura (FWHM) de los pulsos en frecuencias y en tiempo, respectivamente. Como consecuencia de la anchura espectral del láser de sonda, la región de acoplamiento óptico en la superficie  $V_l$  corresponderá a un intervalo de  $R$  y no a un único punto. Por tanto, la forma del transitorio se distorsiona, puesto que cada molécula tendrá un valor de  $R$  inicial distinto y tardará una cantidad de tiempo diferente en alcanzar la región de acoplamiento óptico. Por un lado, la ventana óptica del láser de sonda hace que sean detectadas moléculas en un intervalo de valores  $R_\infty$  de tal modo que puedan ser detectados fragmentos para un  $R$  al cual todavía interaccionan en cierta medida con los co-fragmentos. Por otro lado, cuanto mayor sea la ventana abierta por el láser de sonda, mayor será la región de  $R_\infty$  detectables y, por tanto, los fragmentos tardarán menos tiempo en ser visibles para la sonda, afectándose así el valor de  $\tau_{l/2}$ .

La anchura temporal de los pulsos láser de bombeo y sonda tendrá un efecto más importante en la forma de los transitorios. Siendo  $I_b(t)$  y  $I_s(t)$  los perfiles de intensidad temporal de los pulsos de bombeo y sonda, el transitorio FTS,  $A(t)$ , será la convolución de la función escalón (ideal) con la función de correlación cruzada de los láseres,  $C(t)$ , según [52]

$$A(t) = \int_{-\infty}^t C(x - \tau_{l/2}) dx \quad (1.42)$$

$$C(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_b(t-y) I_s(y) dy \quad (1.43)$$

Considerando una función respuesta molecular,  $M(t)$ , el transitorio final vendrá dado por

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx I_s(t-x) \int_{-\infty}^{+\infty} dy I_b(y) M(x-y) \quad (1.44)$$

De manera general, la forma del transitorio vendrá afectada además por la dispersión del paquete de ondas en su propagación en la superficie de energía potencial.

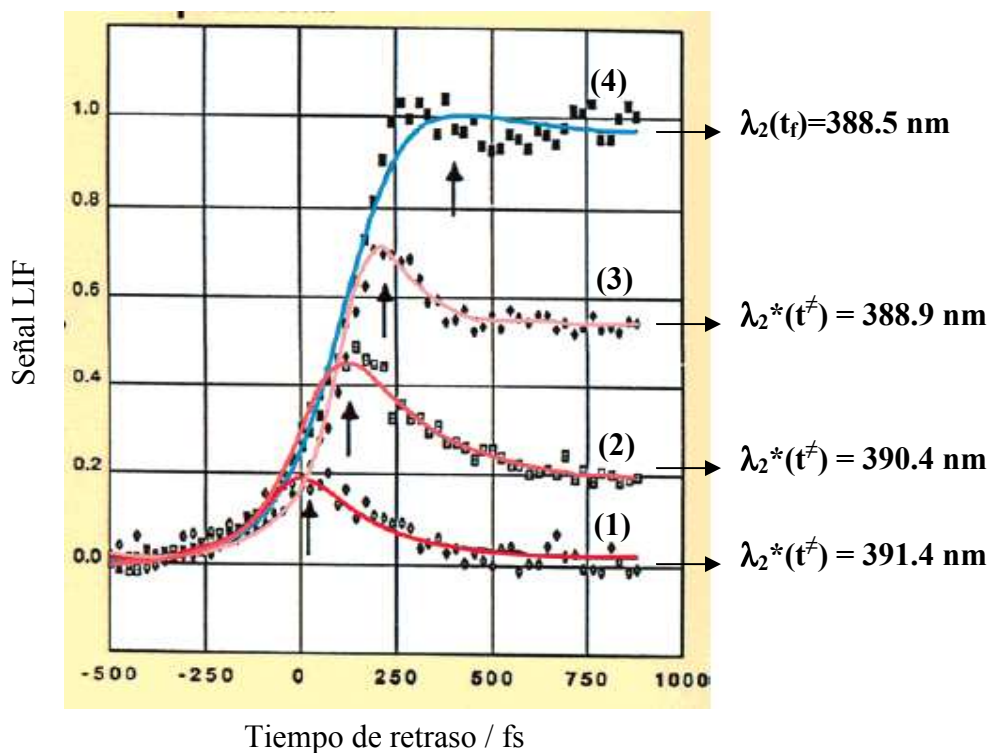
Una función muy empleada para representar la forma de los transitorios finales es la sigmoidal de Boltzmann, donde la mitad de la subida se correspondería con  $\tau_{l/2}$  y la pendiente de la subida estaría relacionada con la pendiente de la superficie de energía potencial repulsiva. Un ejemplo de este tipo de transitorio se puede observar

en la Figura 1.15 obtenido en la fotodisociación de la molécula de ICN detectando la fluorescencia inducida por láser del fragmento CN [35] (en color azul (4)).

- **FTS fuera de resonancia: visualización de los complejos activados.** En este tipo de experimentos FTS la longitud de onda del láser de sonda se sintoniza ligeramente fuera de la resonancia de los fragmentos libres, de modo que se abre la posibilidad de absorción del pulso láser de sonda por parte de los complejos activados a lo largo de la coordenada de reacción. A medida que las especies susceptibles de absorber el fotón de sonda entren en la región de  $R^*$ , aplicando los mismos argumentos sobre las anchuras espectrales de los pulsos láser mencionados en los experimentos FTS en resonancia, la señal detectada irá en aumento hasta que las moléculas en tránsito salgan de la zona de acoplamiento óptico en  $V_I$  debido a los cambios de  $R$  con el tiempo, y desde ahí la señal decaerá.

Para cada valor de  $\lambda_2^*(t^\neq)$ , se tiene un transitorio correspondiente a una especie en tránsito para una  $R^*$  determinada. Barriendo las sucesivas  $R^*$  con diferentes longitudes de onda de sonda  $\lambda_2^*(t^\neq)$ , es posible obtener información sobre la forma de la SEP a lo largo de la coordenada de reacción.

Un ejemplo de este tipo de transitorios puede verse en la Figura 1.15 (transitorios en color rojo) para la fotodisociación de la molécula de ICN [35]. Como puede observarse, se presentan distintos transitorios para distintas longitudes de onda del láser sonda. El transitorio (1) corresponde a una región de la SEP cercana al comienzo de la fotodisociación, mientras que el transitorio (3) corresponde a una región cercana a  $R_\infty$ . A medida que  $\lambda_2^*(t^\neq)$  se acerca a  $\lambda_2(t_f)$ , debido a la anchura espectral del pulso láser de femtosegundos de sonda, comienza a abrirse también la ventana óptica para la detección de los fragmentos libres, y por esta razón, en los transitorios (2) y (3) la señal no decae hasta cero a tiempos de retraso largos, apareciendo una componente del transitorio característico de los fragmentos libres.



**Figura 1.15.** Experimentos FTS en resonancia y fuera de resonancia correspondientes a la fotodisociación de la molécula de ICN. En los experimentos en resonancia el láser de sonda se sintoniza a la detección de fluorescencia inducida por láser del fragmento libre CN (transitorio en azul para  $\lambda_2(t_f) = 388.5 \text{ nm}$ ). Se muestran en rojo transitorios medidos fuera de resonancia para  $\lambda_2^*(t^\neq) = 388.9 \text{ nm}$ ,  $390.4 \text{ nm}$  y  $391.4 \text{ nm}$ . Tomada de la Ref. [35].



## 1.3. Bibliografía.

1. A. H. Zewail, *Science*, **242**, 1645 (1988).
2. M. Chergui, A. H. Zewail, *ChemPhysChem*, **10**, 28 (2009).
3. S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889).
4. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.htm](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.htm).
5. B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov, A. Stolow, *Science*, **314**, 278 (2006).
6. A. Baltuška, Th. Udem, M. Uiberacker, M. Hentschel, E. Goulielmakis, Ch. Gohle, R. Holzwarth, V. S. Yakovlev, A. Scrinzi, T. W. Hänsch, F. Krausz, *Nature*, **421**, 611 (2003).
7. P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N. K. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1127 (1979).
8. A. M. Rijs, M. H. M. Janssen, E. H. Chrysostom, C. C. Hayden, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 123002 (2004).
9. T. Baumert, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12447 (1993).
10. B. J. Whitaker, *Imaging in Molecular Dynamics. Technology and Application*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
11. R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Ed. Cambridge University Press, Cambridge (1993).
12. R. N. Zare, D. R. Herschbach, *Procc. IEEE* **51** 173 (1962).
13. R. N. Zare, *Mol. Photochem.*, **55**, 1915 (1971).
14. R. N. Zare, *Angular Momentum*, Wiley, New York (1988).
15. C. Jonah, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1915 (1971).
16. W. G. Roeterdink, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 601 (2002).
17. A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3477 (1998).
18. D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445 (1987).
19. A. J. R. Heck, D. W. Chandler, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **46**, 335 (1995).
20. D. W. Chandler, D. H. Parker, *Adv. Photochem.*, **25**, 56 (1999).
21. G. Suits, R. Continetti, *Imaging in Chemical Dynamics*, Chap. 1, ACS Symposium Series No. 770, A. Eds. Oxford University Press, Oxford (2000).
22. W. C. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
23. A. T. J. B. Eppink, S.-M. Wu, B. J. Whitaker, *Reconstruction methods in Imaging in Molecular Dynamics*, Ed. Whitaker Ed. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
24. L. M. Smith, D. R. Keefer, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **39**, 367 (1988).
25. M. J. J. Vrakking, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 4084 (2001).

26. V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, and H. Reisler, *Rev. Sci. Instrum.*, **73**, 2634 (2002).
27. G. A. García, L. Nahon, I. Powis, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 4989 (2004).
28. A. N. Tikhonov, *Soviet. Math. Dokl.*, **4**, 1035 (1963).
29. A. H. Zewail, R. B. Bernstein, *Chem. Eng. News.*, **66**, 24 (1988).
30. M. Grubele, A. H. Zewail, *Physics Today*, **43**, 24 (1990).
31. A. H. Zewail, *Scientific American*, **262**, 76 (1990).
32. A. H. Zewail, *Angewante Chemie Int. Ed.*, **39**, 2587 (2000).
33. R. D. Levine, R. B. Bernstein, *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford University Press, Oxford (1987).
34. H. Eyring, M. Polanyi, *Z. Phys. Chem. B*, **12**, 279 (1931).
35. A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5660 (2000).
36. M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935). H. J. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107, (1935).
37. J. Hirschfelder, H. Eyring, B. Topley, *J. Chem. Phys.*, **4**, 170 (1936).
38. J. C. Polanyi, A. H. Zewail, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 119 (1995).
39. H.-J. Foth, J. C. Polanyi, H. H. Telle, *J. Chem. Phys.*, **86**, 5027, (1982).
40. P. Arrowsmith, S. H. P. Bly, P. E. Carters, J. C. Polanyi, *J. Chem. Phys.*, **79**, 283 (1983).
41. S. Kaesdorf, P. R. Brooks, R. F. Curl, J. H. Spence, S. J. Ulvick, *Phys. Rev. A*, **34**, 4418 (1986).
42. D. Imre, J. L. Kinsey, R. W. Field, D. H. Katayama, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2564 (1982).
43. D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, J. Krenos, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3956 (1984).
44. R. L. Sundberg, D. Imre, M. O. hale, J. L. Kinsey, R. D. Coalson, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5001 (1986).
45. M. O. Hale, G. E. Galica, S. G. Glogover, J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4997, (1986).
46. C. Jouvet, M. Boivineau, M. C. Duval, B. Soep, *Physica Scripta*, **T23**, 155 (1988).
47. C. Jaques, L. Valachovic, S. Ionov, E. Bohemer, Y. Wen, J. Segall, C. Wittig, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1419 (1993).
48. D. M. Neumark, *Negative ion photodetachment as a probe of the transition state region: the I+HI reaction en Advances in Molecular Vibrations and Collision Dynamics*, Vol IA, J. M. Bowman Ed., JAI Press, Greenwich, 1991, pp. 165-185.
49. Z. Liu, H. Gomez, D. M. Neumark, *Faraday Discuss.*, **118**, 221 (2001).
50. D. W. Arnold, S. E. Bradford, D. M. Neumark, *Science*, **262**, 1852 (1993).
51. D. Zhong and A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4031 (1998).
52. M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **89**, 6113 (1988).

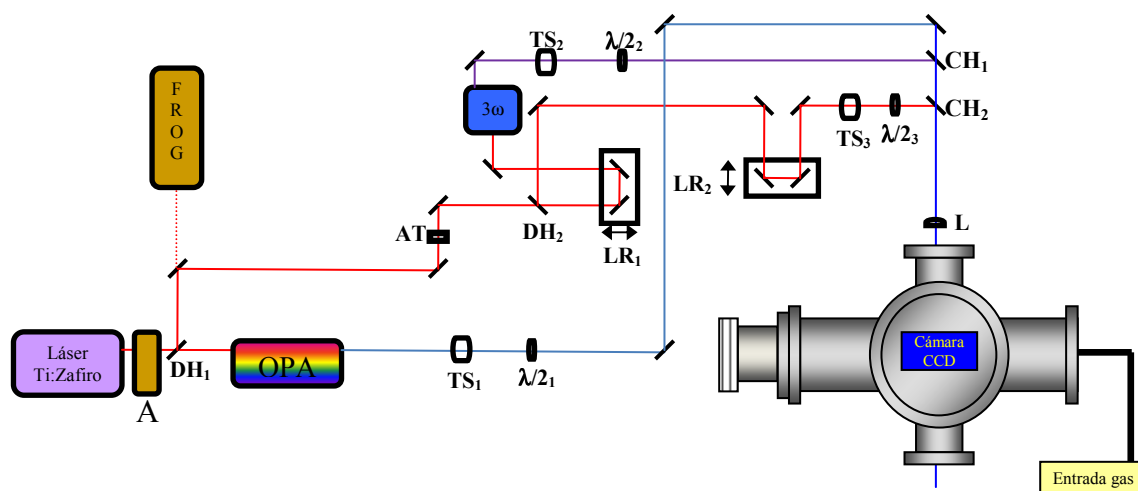
# CAPÍTULO 2

Sistema  
experimental



El sistema experimental empleado en este trabajo consta de un sistema láser de femtosegundos y una máquina de haces moleculares con cartografía de velocidades con imágenes de iones. Este sistema experimental se encuentra instalado en los laboratorios del Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de Espectroscopia Multifotónica y de Femtosegundos de la Universidad Complutense de Madrid y aparece representado esquemáticamente en la Figura 2.1.

A continuación se describirán en detalle las distintas partes de las que está constituido el sistema experimental.



**Figura 2.1.** Representación esquemática (vista superior) del sistema experimental empleado en los experimentos de fotodisociación molecular en tiempo real con pulsos láser de femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones. En la parte izquierda se encuentra representado el sistema láser de femtosegundos, los módulos de diagnóstico (autocorrelador, A y FROG), el amplificador óptico paramétrico (OPA) y el generador de tercer armónico,  $3\omega$ . En la zona central de la figura puede verse el esquema del montaje óptico empleado para la formación de los haces láser de bombeo y sonda de diferentes longitudes de onda, siendo: DH, divisor de haz; CH combinadores de haz; TS, telescopio; AT, atenuador de potencia; LR, línea de retardo;  $\lambda/2$ , lámina de  $\lambda/2$  y L, lente final de entrada a la cámara. La máquina de haces moleculares donde se encuentra instalada la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se distingue en la zona inferior derecha de la figura. El sistema de detección de iones (tubo de vuelo, MCP, pantalla de fósforo y cámara CCD) se encuentran en disposición perpendicular a la entrada de gas.

## 2.1. Sistema láser de femtosegundos y montajes ópticos

El sistema láser de femtosegundos, de la firma *Spectra Physics*, consta de un oscilador de pulsos láser de femtosegundos y de un amplificador regenerativo. El oscilador láser de femtosegundos de *Ti:Zafiro*<sup>\*</sup> con anclado de modos es bombeado por radiación láser CW de 532 nm procedente de un láser de estado sólido *Nd:YVO<sub>4</sub>* bombeado por diodos<sup>†</sup>. La salida del oscilador, centrada a 802 nm y con 50 fs de anchura de pulso a media altura, 10 nJ/pulso, 82 MHz de frecuencia de repetición y potencia promedio de salida superior a 800 mW, es amplificada en un amplificador regenerativo CPA (del inglés *Chirped Pulse Amplification*; sistema de amplificación de pulsos con *trino*, del inglés *chirp*) de *Ti:Zafiro*<sup>‡</sup>. El amplificador regenerativo es bombeado por un láser de estado sólido *Nd:YLF* bombeado por diodos<sup>§</sup> que emiten pulsos a 1 kHz. La salida final del amplificador regenerativo está constituida por un tren de pulsos láser de unos 80 fs de anchura a 1 kHz de frecuencia de repetición, centrados en 802 nm y con 1 mJ de energía por pulso. El tamaño del haz láser de salida es de  $\approx 6$  mm de diámetro. Así mismo, se dispone de un autocorrelador de segundo armónico<sup>\*\*</sup> para caracterizar la anchura temporal de los pulsos láser de femtosegundos en la zona entorno a  $\approx 800$  nm y de un GRENOUILLE<sup>††</sup>, que es un sistema tipo FROG (del inglés, *Frequency Resolved Optical Gating*) para la caracterización temporal y espectral de los pulsos.

El sistema láser está dotado además de un módulo de generación de segundo y tercer armónicos (401 nm y 267.3 nm, respectivamente) y de un amplificador óptico paramétrico<sup>‡‡</sup>, del cual se puede obtener radiación láser sintonizable entre 300 nm y 3  $\mu$ m con energías por pulso variables según la región espectral.

La Figura 2.2 muestra un esquema de los distintos módulos que componen el sistema láser de femtosegundos así como su disposición física en la mesa óptica. La Figura 2.3 es una fotografía del sistema láser de femtosegundos instalado en el laboratorio.

---

<sup>\*</sup> *Tsunami 3941-MIS*

<sup>†</sup> *Millennia Vs J*

<sup>‡</sup> *Spitfire*

<sup>§</sup> *Evolution X*

<sup>\*\*</sup> *Positive Light SSA*

<sup>††</sup> *Swamp Optics. Mod. 8-50usb*

<sup>‡‡</sup> *OPA-800CF*



### 2.1.1. Oscilador láser de femtosegundos de *Ti:Zafiro*

El oscilador de pulsos láser de femtosegundos consta de dos módulos: el oscilador propiamente dicho<sup>\*</sup> y el láser de bombeo<sup>†</sup>.

El láser de bombeo es un láser continuo de estado sólido de *Nd:YVO<sub>4</sub>* bombeado por diodos. Emite radiación visible a 532 nm con una potencia de hasta 5 W. La salida de los láseres de diodo bombea iones  $\text{Nd}^{3+}$  que se encuentran dopando una matriz cristalina de ytrio vanadato ( $\text{YVO}_4$ ) y que constituyen el medio activo del láser. Este proceso proporciona radiación láser a 1064 nm, que es posteriormente doblada en frecuencias en un cristal no lineal de triborato de litio (LBO) para generar radiación láser a 532 nm, la cual se emplea para bombear el oscilador de pulsos láser de femtosegundos.

El oscilador láser *Tsunami* aparece representado esquemáticamente en la Figura 2.4a. Se trata de un láser de estado sólido en el que el medio activo es un cristal de Zafiro ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopado con iones  $\text{Ti}^{3+}$  y responsable de la emisión láser (láser *Ti:Zafiro*). Los láseres *Ti:Zafiro* pertenecen al tipo de láseres conocidos como láseres vibrónicos [1]. En los láseres cuyo medio activo está dopado con iones de metales de transición (como es el caso de iones  $\text{Ti}^{3+}$ ), existe un fuerte acoplamiento entre los estados electrónicos del ión y los modos vibracionales de la matriz sólida (fonones). Esta interacción da origen a un ensanchamiento homogéneo de la ganancia en el medio activo permitiendo, por tanto, sintonizaciones de longitud de onda en amplios rangos, así como la generación de pulsos ultracortos [2].

El sistema láser *Ti:Zafiro*, desde que fuera introducido en 1986 [3], ha sido el sistema más empleado para la generación de pulsos cortos gracias a las propiedades excepcionales del medio activo de *Ti:Zafiro*:

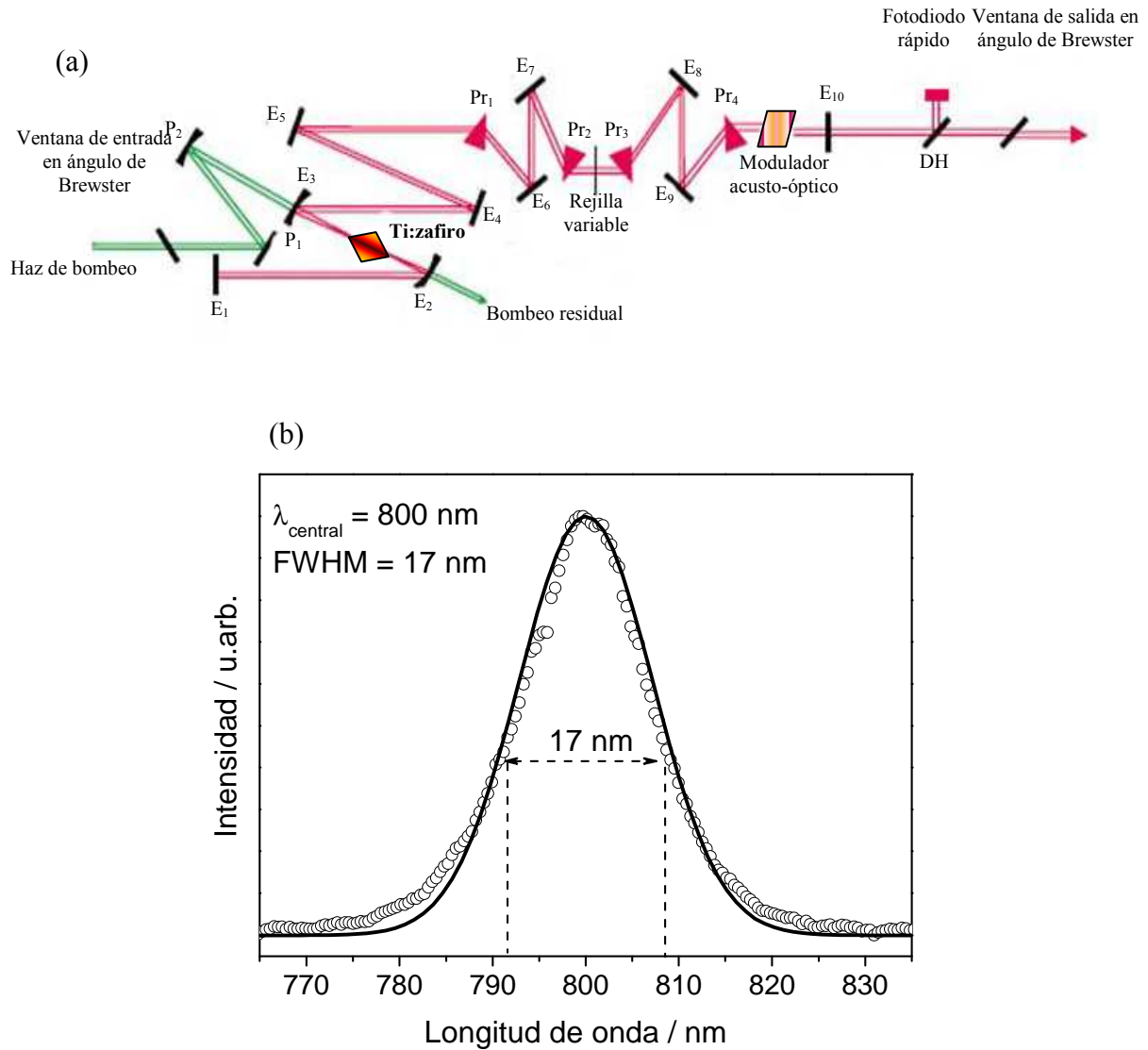
- Los cristales de zafiro poseen una alta conductividad térmica, evitando efectos térmicos incluso para intensidades o potencias de láser altas.
- La gran anchura de banda de la ganancia de los iones  $\text{Ti}^{3+}$  en la matriz de zafiro permite la generación de pulsos cortos, así como una amplia sintonía en longitud de onda. La anchura espectral típica es de 650 nm hasta 1100 nm. El rango de sintonía específico de cada equipo láser de *Ti:Zafiro* depende de los conjuntos de ópticas utilizados.

---

<sup>\*</sup> *Tsunami 3941-MIS*

<sup>†</sup> *Millennia Vs J*





**Figura 2.4.** (a) Esquema de los componentes que constituyen el oscilador láser de femtosegundos de Ti:Zafiro Tsunami tomado del manual de usuario. P, polarizadores; E, espejos; Pr, prismas y DH, divisor de haz. Los espejos de salida son E<sub>1</sub> y E<sub>10</sub>. (b) Espectro de salida del láser Tsunami tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. El espectro está centrado a  $\approx 800 \text{ nm}$  y tiene una FWHM de  $\approx 17 \text{ nm}$ , lo que equivale a  $\approx 50 \text{ fs/pulso}$  para pulsos FTL. Los círculos son los datos experimentales y la curva sólida el ajuste a una gaussiana.

La producción de los pulsos láser de femtosegundos en el oscilador se consigue mediante el anclado de modos en la cavidad [4]. En un láser continuo, los diferentes modos longitudinales de la cavidad oscilan de manera independiente sin relación de fase entre ellos. Así, la salida de un láser continuo está constituida por modos con fases aleatorias. En un láser con anclado de modos, en cambio, los distintos modos deben tener una relación de fase fija entre ellos, de modo que interfieran de manera constructiva en un punto de la cavidad y destructiva en el resto, generándose un único pulso láser en la misma. El tren de pulsos de salida estará en ese caso constituido por un tren de pulsos con una separación temporal  $\tau = 2L/c$ , siendo  $\tau$  el tiempo que emplea la luz en ir y volver en la

cavidad de longitud  $L$ . Para el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami*, este tiempo es de  $\tau = 12.2$  ns, con una frecuencia de salida de los pulsos láser de 82 MHz. Este tiempo se relaciona con la frecuencia de espaciado entre los modos del láser según  $\Delta\nu = 1/\tau$ . Así, para  $N$  modos anclados, la anchura de la banda de anclaje será  $N\Delta\nu$ . El número de modos anclados determina la duración de los pulsos, de modo que cuanto mayor sea la anchura de banda del láser, menor puede ser la duración del pulso. En términos cuantitativos, como consecuencia del Principio de Incertidumbre de Heisenberg, existe una restricción a la duración de un pulso ultracorto; sea, por ejemplo, un pulso de duración  $\Delta t_p$  con ancho de banda  $\Delta\nu$ , debe cumplirse que el producto  $\Delta t_p \cdot \Delta\nu$  sea mayor que una constante con valor aproximadamente 1 (su valor exacto depende de la forma del pulso láser; por ejemplo, para un pulso gaussiano la relación es  $\Delta t_p \cdot \Delta\nu > 0.441$ ). Por tanto, cuanto más corto sea el pulso del láser, mayor será su ancho de banda y mayor será entonces la diferencia existente desde la frecuencia menor a la mayor del pulso. Debido a la gran anchura de banda del cristal *Ti:Zafiro* se pueden conseguir duraciones de pulso extraordinariamente cortas.

El anclado de modos empleado en el oscilador de pulsos láser de femtosegundos *Tsunami* se realiza por medio de un método regenerativo. Al igual que en métodos activos de anclado de modos, se emplea un modulador acusto-óptico situado en la cavidad láser, que consta de un material de muy buena calidad óptica, como el cuarzo, con dos superficies perfectamente pulimentadas paralelas a la dirección de propagación de la luz. Sujeto a una de estas superficies se coloca un transductor piezoeléctrico, al que se le aplica una radiofrecuencia, obtenida directamente de la cavidad láser, en lugar de proceder de una fuente externa de radiofrecuencias como sucede en los métodos activos de anclado de modos, con el fin de generar una onda acústica en el modulador. Esto induce la generación de una red de índice de refracción dependiente del tiempo a lo largo de un eje perpendicular a la propagación de la luz. Cuando la luz interacciona con esta red, una porción es difractada y desplazada en frecuencia una cantidad idéntica a la frecuencia acústica. El modulador, por tanto, difracta la luz fuera de la cavidad únicamente cuando está presente la red acústica, funcionando así como una pérdida dependiente del tiempo y comunicando de esta manera la fase entre los modos longitudinales de la cavidad.

Además de las características intrínsecas del cristal *Ti:Zafiro* y la cavidad, las anchuras temporal y espectral del pulso de salida del *Tsunami* van a venir determinadas fundamentalmente por dos efectos: la dispersión de velocidad de grupo (GVD, del inglés *Group Velocity Dispersion*) y la automodulación de fase (SPM, del inglés *Self Phase Modulation*) [4]. La GVD está relacionada con el hecho de que los pulsos ultracortos están caracterizados por un ancho espectro, es decir, un amplio abanico de frecuencias. De manera general, el índice de refracción lineal de cualquier material, como por ejemplo el cristal *Ti:Zafiro*, depende de la frecuencia. Esta diferencia de índices de refracción se

traduce en una diferente velocidad de grupo entre las distintas frecuencias, produciendo una separación temporal entre ellas. Esta variación temporal en función de la longitud de onda es lo que se define como GVD. Se definen GVD positivas cuando las frecuencias más bajas (rojo) viajan más rápido que las altas (azul); se dice entonces que el pulso tiene un *trino* (*chirp*) positivo y el frente del pulso es entonces rojo. De manera inversa se definen GVD negativas, que corresponden con pulsos con *trino* negativo y donde el frente del pulso es ahora azul. El efecto SPM está relacionado con el índice de refracción no lineal del cristal *Ti:Zafiro*; a medida que el pulso se propaga a través del cristal, el extremo del pulso que va en cabeza experimenta un índice de refracción creciente, produciéndose un retraso en las oscilaciones individuales del campo eléctrico. Esto genera un desplazamiento hacia el rojo del frente del pulso y hacia el azul del final del pulso. Por tanto, la SPM produce un ensanchamiento del espectro del pulso, produciendo un *trino* positivo adicional.

Con el fin de conseguir pulsos FTL (del inglés, *Fourier Transform Limited*), es decir, lo más cortos posible y sin *trino*, es necesario compensar el ensanchamiento del pulso debido a la GVD positiva y a la SPM. En el oscilador láser de femtosegundos *Tsunami* esto se consigue utilizando un conjunto de prismas que proporcionan una GVD negativa lineal para un ancho de banda grande. Estos prismas tienen un ajuste micrométrico accesible desde el exterior del láser, lo que permite ajustar el control de la GVD. En el exterior del láser existe también un control micrométrico de una rendija móvil situada entre dos de estos prismas que permite seleccionar la longitud de onda central del pulso de salida.

Los pulsos de salida del *Tsunami* están centrados a 800 nm, pudiendo ser sintonizables entre 750 nm y 850 nm aproximadamente, con 50 fs de anchura temporal, 82 MHz de frecuencia de repetición y 800 mW de potencia ( $\approx 10$  nJ/pulso).

Con el fin de monitorizar el tren de pulsos láser de femtosegundos de salida del *Tsunami*, comprobar que se mantiene el anclado de modos y las principales características del pulso estables, se lleva a cabo una monitorización continua del espectro del haz láser con un espectrómetro\* de fibra óptica. La Figura 2.4b muestra un espectro de salida del láser *Tsunami* recogido por el espectrómetro. Como puede verse, el espectro está centrado a  $\approx 800$  nm, con una anchura a mitad de altura (FWHM) de unos 17 nm, lo cual corresponde a una anchura temporal de  $\approx 50$  fs.

---

\* CVI, mod. SM240

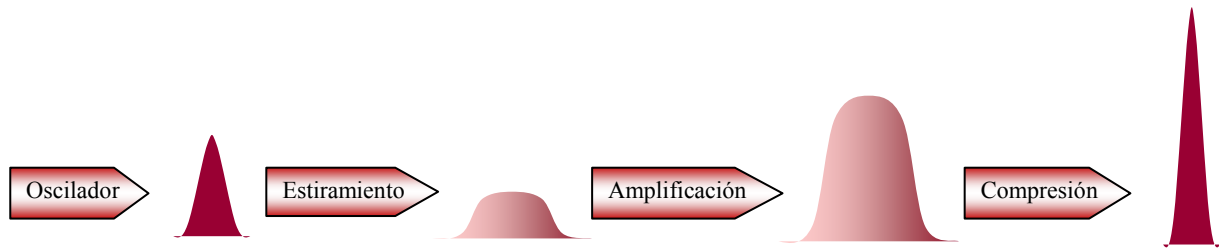
### 2.1.2. Amplificador regenerativo

El amplificador regenerativo consta de dos módulos: el amplificador propiamente dicho (*Spitfire*) y su láser de bombeo (*Evolution X*).

El láser *Evolution X* es un láser pulsado de estado sólido cuyo medio activo es un cristal *Nd:YLF* bombeado por diodos. La radiación fundamental obtenida de 1053 nm es enviada al *Q-Switch* acusto-óptico, obteniendo pulsos láser a 1 kHz de frecuencia de repetición en la escala de los nanosegundos. La radiación láser así generada pasa a través de un cristal LBO para duplicarse a 527 nm. Este cristal LBO se mantiene en un intervalo de temperaturas entre 157-171 °C mediante un sistema electrónico de regulación, ya que este rango asegura una elevada eficiencia de conversión de la radiación fundamental. El haz de salida, con una potencia de  $\approx 10$  W, 527 nm, 1 kHz de frecuencia de repetición y  $\approx 100$  ns de anchura de pulso es utilizado para bombear el amplificador regenerativo.

El *Spitfire* es un amplificador regenerativo con el que se consigue amplificar la energía de los pulsos láser de femtosegundos procedentes del oscilador *Tsunami* hasta seis ordenes de magnitud, manteniéndose casi invariable la anchura temporal de los mismos. La amplificación tiene lugar cuando el pulso láser del oscilador *Tsunami* pasa a través del medio activo, también un cristal de *Ti:Zafiro*, bombeado a su vez por los pulsos láser de 527 nm procedentes del *Evolution X*.

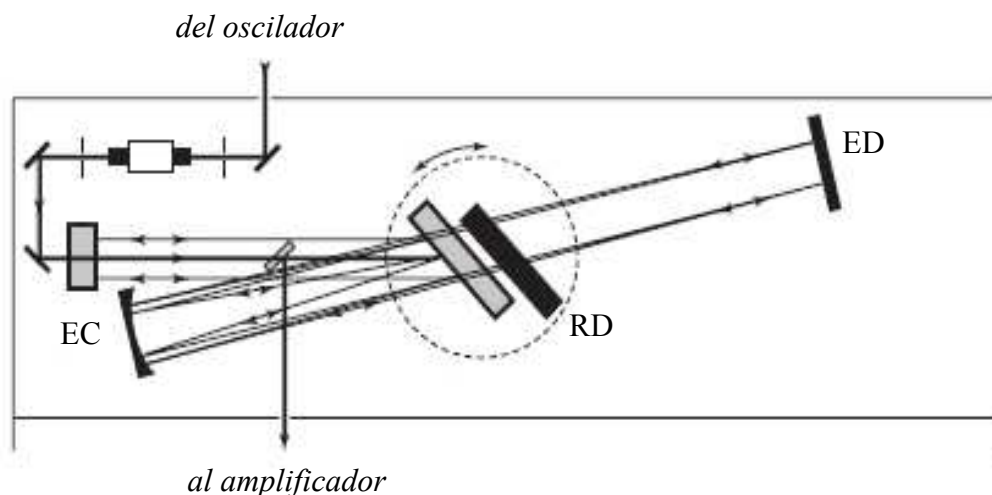
La amplificación generada tras un paso único del pulso procedente del oscilador por el medio activo es pequeña, de unas tres veces; sin embargo, la técnica de amplificación regenerativa supone que la amplificación tiene lugar en una nueva cavidad láser, y por tanto permite al pulso pasar varias veces por el medio activo, aumentando significativamente la ganancia. La ganancia máxima que se puede obtener viene limitada, de hecho, por el daño que puedan sufrir los elementos ópticos al ir aumentando la energía de los pulsos láser ultracortos que se están amplificando, ya que los haces de elevada energía tienen tendencia a autoenfocarse en el medio activo debido a la no linealidad del índice de refracción de éste. Este riesgo de daño se minimiza al utilizar la técnica de amplificación de pulsos con *trino*, CPA [5], en la cual los pulsos que llegan del oscilador láser de femtosegundos son alargados en su duración, reduciéndose así significativamente su intensidad o potencia de pico. Estos pulsos ópticos de menor potencia de pico son entonces amplificados en el medio activo del cristal *Ti:Zafiro*, con lo que se disminuye considerablemente la probabilidad de daño de los elementos ópticos. Tras la amplificación, los pulsos son recomprimidos de nuevo prácticamente a su duración original. Un esquema de este proceso puede verse en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Esquema del proceso de funcionamiento de la técnica CPA. Un pulso de corta duración y baja intensidad es primero alargado temporalmente para su posterior amplificación. A la salida, el pulso se recomprime manteniendo la duración inicial prácticamente intacta y una mayor intensidad.

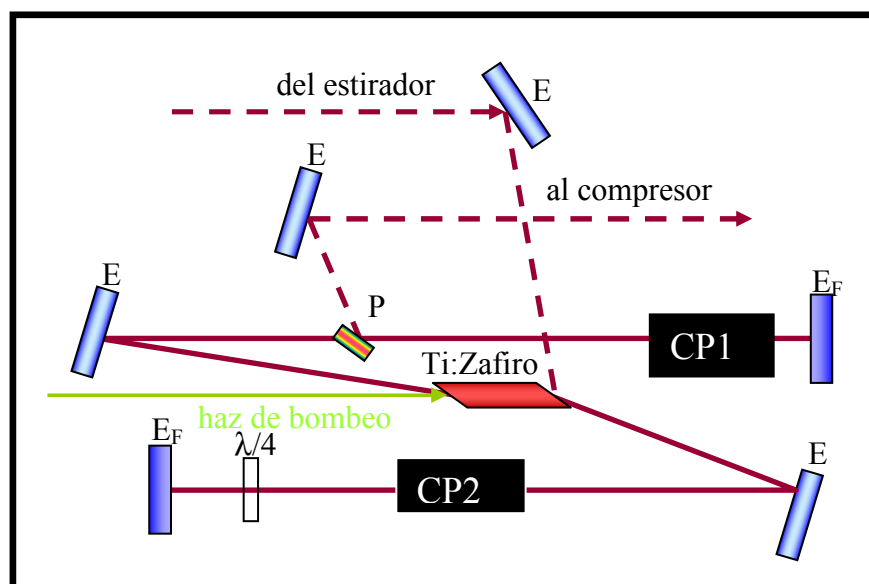
El amplificador regenerativo *Spitfire* opera según los siguientes pasos:

**1. Alargamiento temporal** de los pulsos ultracortos de baja energía procedentes del oscilador *Tsunami*. Para alargar temporalmente un pulso corto es necesario un dispositivo que permita retrasar ciertas frecuencias frente a otras dentro del pulso. Esto puede conseguirse con un montaje que combina una red de difracción con una serie de espejos de modo que puede enviarse la luz de frecuencias más altas (azul) por un camino más largo que la luz de menor frecuencia (roja), alargando de este modo el pulso. El pulso tendrá entonces una GVD positiva. En el *Spitfire*, el pulso de baja energía y corta duración procedente del oscilador *Tsunami* se estira inicialmente hasta 10.000 veces, hasta aproximadamente 500 ps/pulso. La Figura 2.6 muestra de manera esquemática el sistema de estiramiento temporal de los pulsos láser del *Spitfire*.



**Figura 2.6.** Esquema óptico empleado para producir el estiramiento temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo *Spitfire*. Esquema tomado del manual de usuario, donde EC, es un espejo circular, ED, espejo dicróico y RD son las redes de difracción montadas sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional. Se representan las dos redes de difracción (la del estirador y la del compresor) para visualizar su disposición; sin embargo la que participa en el proceso de estiramiento del pulso es la representada en color gris.

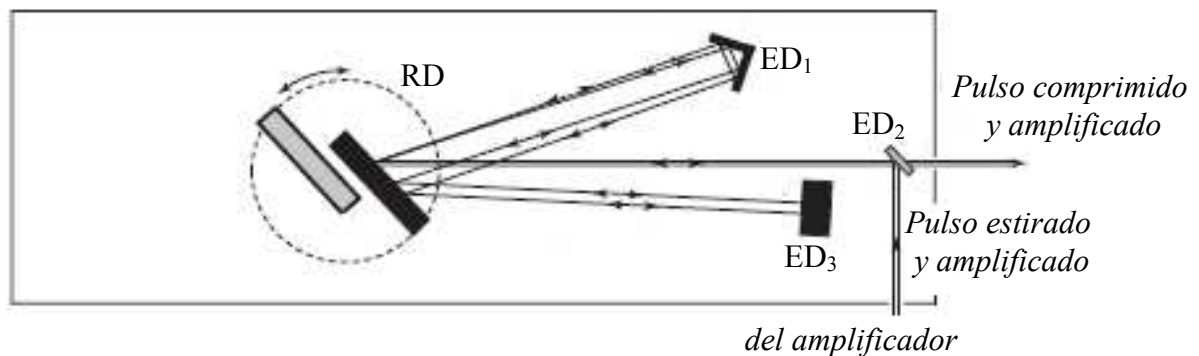
**2. Amplificación de los pulsos** alargados en una cavidad donde el medio activo es un cristal de *Ti:Zafiro* en forma cilíndrica y cuyo bombeo son los pulsos láser de 527 nm a 1 kHz de frecuencia de repetición procedentes del *Evolution X*. La Figura 2.7 muestra un esquema del proceso de amplificación. El pulso alargado entra a la cavidad resonante en forma de Z, al ser reflejado por una de las caras del cristal *Ti:Zafiro*. En el interior de la cavidad se dispone de dos células de Pockels, CP1 y CP2, que permiten controlar la entrada y salida de los pulsos en la cavidad del amplificador a través del control de su polarización. Así, CP1 es la encargada de seleccionar uno de cada aproximadamente 100.000 pulsos procedentes del oscilador para su posterior amplificación. Por su parte, CP2 se emplea para extraer el pulso de la cavidad una vez ha sido convenientemente amplificado. Las células de Pockels deben activarse a la vez con respecto al tren de pulsos anclados en modos, procedentes del oscilador. Un error de tan solo dos o tres nanosegundos en la activación de las células de Pockels produciría la salida de múltiples pulsos. Para evitar esto se sincroniza el encendido de las células de Pockels con la señal de radiofrecuencia (RF) generada por la electrónica del anclado de modos activo del oscilador láser de femtosegundos *Tsunami*. La fase de activación, es decir, el tiempo de activación de las células de Pockels con respecto al tren de pulsos, debe poder modificarse en un rango amplio, de 0 a 200 ns. Esta sincronización, así como el ajuste de fase anteriormente mencionado, se llevan a cabo en el módulo de electrónica *SDG II\**, el cual ejecuta las señales de disparo de las células de Pockels. Debido a que el pulso es extraído de la cavidad al activar CP2, esto sólo puede ocurrir cuando el pulso ha viajado por la cavidad las veces necesarias ( $\approx 20$ ), esto es, tras  $\approx 200$  ns después de activar CP1.



**Figura 2.7.** Esquema del amplificador regenerativo. E, espejos;  $E_F$ , espejos finales de la cavidad; P, polarizador; Ti:Zafiro, cristal de Ti:Zafiro y CP, células de Pockels.

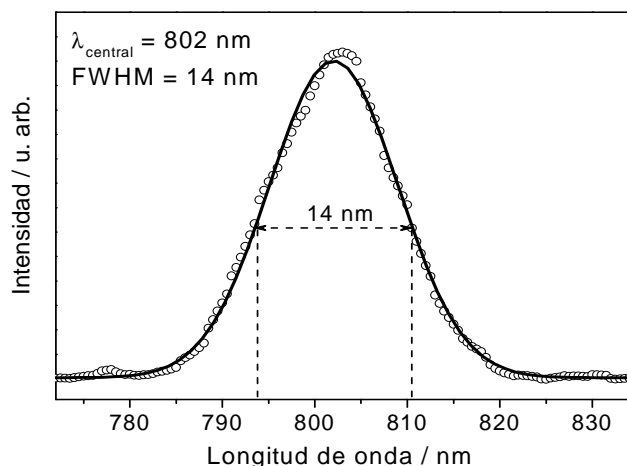
\* Positive Light

**3. Compresión de los pulsos** amplificados. El proceso de compresión del pulso es esencialmente el contrario al proceso de estiramiento; en este caso, la red de difracción se sitúa de tal manera que las componentes de las frecuencias rojas recorren el camino más largo mientras que las frecuencias azules hacen el más corto. El grado de compresión puede ser controlado desde el exterior mediante el movimiento longitudinal de un par de espejos del compresor que se encuentran situados sobre sendos motores con controladores exteriores al *Spitfire*. De esta manera se pueden optimizar u obtener pulsos de la duración deseada. La Figura 2.8 muestra el diseño de la zona de compresión de los pulsos láser en el *Spitfire*.



**Figura 2.8.** Esquema óptico empleado para producir la compresión temporal de los pulsos láser en el amplificador regenerativo *Spitfire*. Esquema tomado del manual de usuario. Siendo ED, espejos dichroicos y RD son las redes de difracción montadas sobre una plataforma giratoria como indica la flecha bidireccional. Se representan las dos redes de difracción para visualizar su disposición, sin embargo la que participa en el proceso de estiramiento del pulso es la representada en color negro.

Las características típicas de los pulsos de salida del amplificador regenerativo *Spitfire* son 80 fs de anchura temporal centrados a 802 nm y  $\approx 14$  nm de anchura espectral a media altura con 1 kHz de frecuencia de repetición y 1 mJ de energía por pulso. Los pulsos de salida finales del *Spitfire* poseen polarización horizontal. La Figura 2.9 muestra el espectro típico de un pulso de salida del *Spitfire*.



**Figura 2.9.** Espectro de salida del láser *Spitfire* tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. El espectro está centrado a  $\approx 802$  nm y tiene una FWHM de  $\approx 14$  nm. La línea continua corresponde al ajuste a una gaussiana.

### 2.1.3. Generador de segundo y tercer armónicos

Para la generación de radiación láser de femtosegundos a 267.3 nm (tercer armónico del fundamental a 802 nm) se ha empleado el triplicador de la firma *Spectra Physics*\*. Este triplicador permite además disponer de radiación láser de femtosegundos a 401 nm, es decir, el segundo armónico del fundamental. La Figura 2.10a muestra un esquema del generador de tercer armónico.

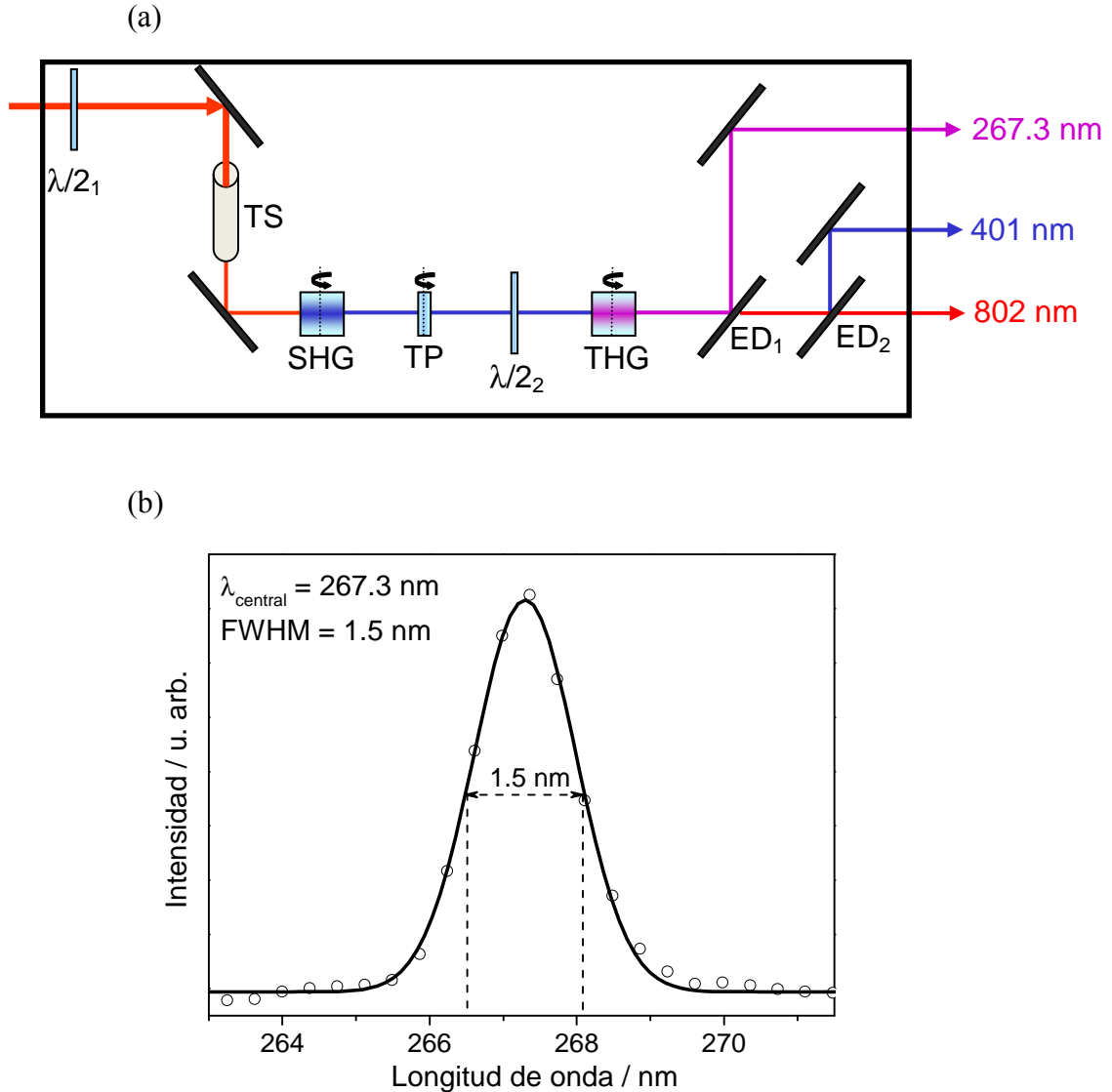
La generación del tercer armónico (THG, del inglés *Third Harmonic Generation*) se basa en dos procesos no lineales de segundo orden: generación de segundo armónico (SHG),  $\omega_l + \omega_l = \omega_2$ , y de suma de frecuencias (SFG) para la generación del tercer armónico (THG),  $\omega_l + \omega_2 = \omega_3$ , siendo  $\omega_l$ ,  $\omega_2$ , y  $\omega_3$  las frecuencias del fundamental, segundo y tercer armónico, respectivamente.

El haz láser de salida del amplificador regenerativo *Spitfire* genera en primer lugar el segundo armónico (401 nm) por doblado de frecuencias al pasar por un cristal no lineal BBO (*Beta Barium Borate*) (SHG). El tercer armónico (267.3 nm) es generado por suma de frecuencias del fundamental (802 nm) y del segundo armónico (401 nm) en otro cristal BBO (THG). La compensación temporal entre los haces de 401 nm y 802 nm se produce en una lámina de retardo temporal, TP (del inglés, *Time Plate*), que es un cristal birrefringente montado sobre un soporte giratorio, ya que la compensación temporal se produce en función del ángulo de incidencia de los haces.

\* TP-1A



La Figura 2.10b muestra un espectro típico de un haz láser de 267.3 nm que se obtiene como salida final del generador de tercer armónico, con anchuras típicas de 1.5 nm FWHM. Para esta anchura espectral la duración mínima del pulso, teniendo en cuenta un perfil gaussiano, donde  $\Delta t_p \cdot \Delta \nu > 0.441$ , es de  $\approx 70$  fs.



**Figura 2.10.** (a) Esquema óptico del módulo de generación de tercer armónico.  $\lambda/2$ , láminas  $\lambda/2$ ; TS, telescopio; SHG, cristal de generación de segundo armónico; TP, lámina de retardo temporal, THG, cristal generador de tercer armónico por suma de frecuencias y ED, espejos dicróicos para la separación de los haces de salida. (b) Espectro del haz de 267.3 nm generado en el módulo de generación de tercer armónico tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica (círculos). Está centrado a  $\approx 267.3$  nm y posee una FWHM de  $\approx 1.5$  nm. La línea continua corresponde a un ajuste gaussiano.

### 2.1.4. Amplificador óptico paramétrico (OPA)

Los sistemas láser de estado sólido basados en la tecnología *Ti:Zafiro*, como el descrito en este capítulo, han sido sistemas de referencia para pulsos ultracortos desde principios de la década de los 1990. Estos sistemas láser permiten obtener radiación láser intensa en la escala de los femtosegundos sintonizable en el rango de 650-1080 nm. Sin embargo, muchas aplicaciones necesitan de otras longitudes de onda no cubiertas por la salida del fundamental de un láser de *Ti:Zafiro* o sus armónicos. Para ello, se suelen utilizar amplificadores ópticos paramétricos, los cuales permiten disponer de radiación láser ultracorta en otras regiones del espectro.

Un amplificador óptico paramétrico se basa en un proceso de conversión de frecuencias no lineal, que es en cierto modo el proceso inverso al de suma de frecuencias. De manera general, en un proceso de generación óptica paramétrica sobre un material no lineal, el fotón de un haz láser incidente es “dividido” en dos fotones cuya suma de energías es equivalente a la energía del fotón incidente. La Figura 2.11a representa este proceso, siendo  $\omega_b$  la frecuencia del haz incidente en el medio no lineal y  $\omega_s$  y  $\omega_i$  las frecuencias de los haces resultantes del proceso paramétrico, cumpliéndose  $\omega_b = \omega_s + \omega_i$ . Las condiciones de ajuste de fase en el cristal no lineal determinan  $\omega_s$  y  $\omega_i$ .

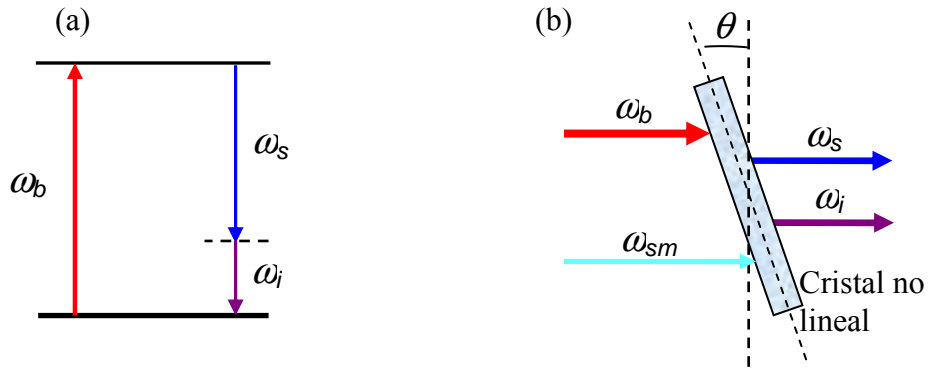
En el proceso de amplificación paramétrica óptica, el haz incidente o *bombeo*, de frecuencia  $\omega_b$ , se superimpone sobre el material no lineal con un haz *semilla* de frecuencia  $\omega_{sm}$ , con una intensidad total que supera el régimen lineal. Seleccionando adecuadamente las condiciones de ajuste de fase (*phase matching*) y el valor de  $\omega_{sm}$ , puede ser seleccionado cuál de los dos haces generados en el proceso paramétrico, o ambos, es amplificado. De manera general, se denomina haz *señal* con frecuencia  $\omega_s$ , a aquel generado con la misma polarización que el haz incidente y haz *idler* con frecuencia  $\omega_i$  a aquel generado con polarización contraria al haz de *bombeo*. Así, si  $\omega_{sm} = \omega_i$ , será amplificado el haz *idler*, y si  $\omega_{sm} = \omega_s$  será amplificado el haz *señal*. La Figura 2.11b muestra un dibujo del proceso de amplificación paramétrica óptica.

Las eficiencias de conversión pueden alcanzar valores mayores del 50%, lo que ha hecho que este método se convierta en el más utilizado para la generación de nuevas frecuencias, especialmente con láseres de femtosegundos.

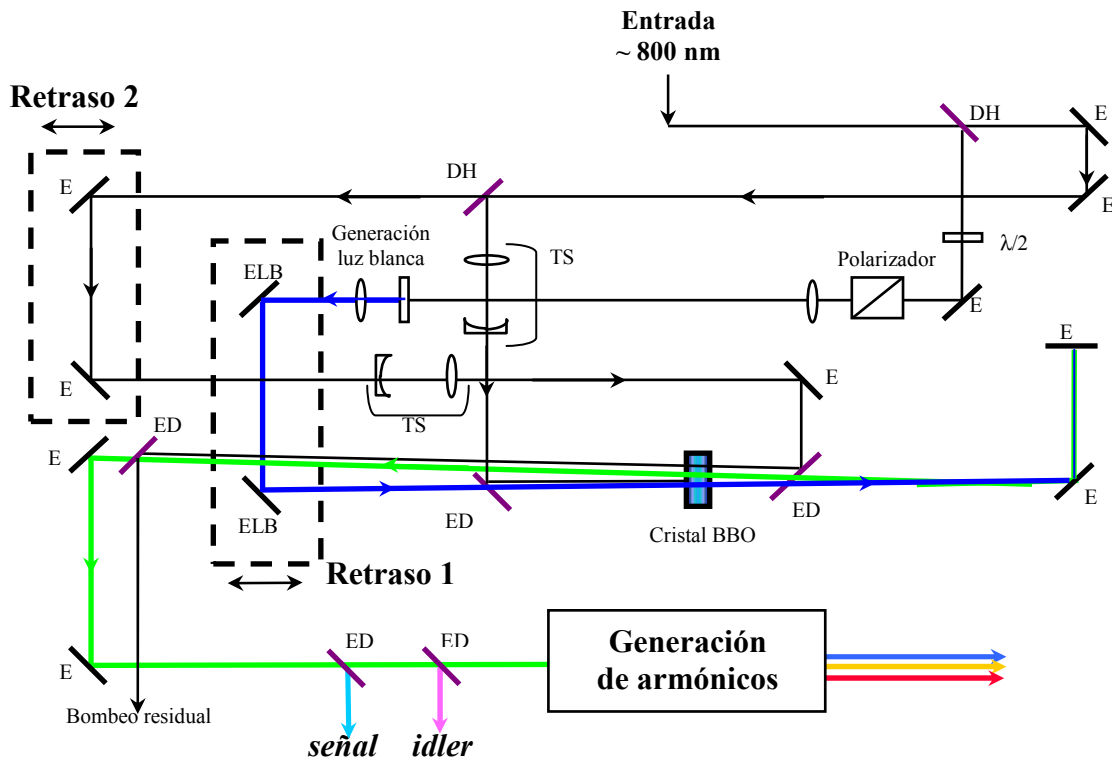
La Figura 2.12 muestra un esquema óptico del OPA de la firma *Spectra Physics*<sup>\*</sup> disponible en el sistema láser de femtosegundos utilizado en los experimentos de este trabajo.

---

<sup>\*</sup> OPA-800CF

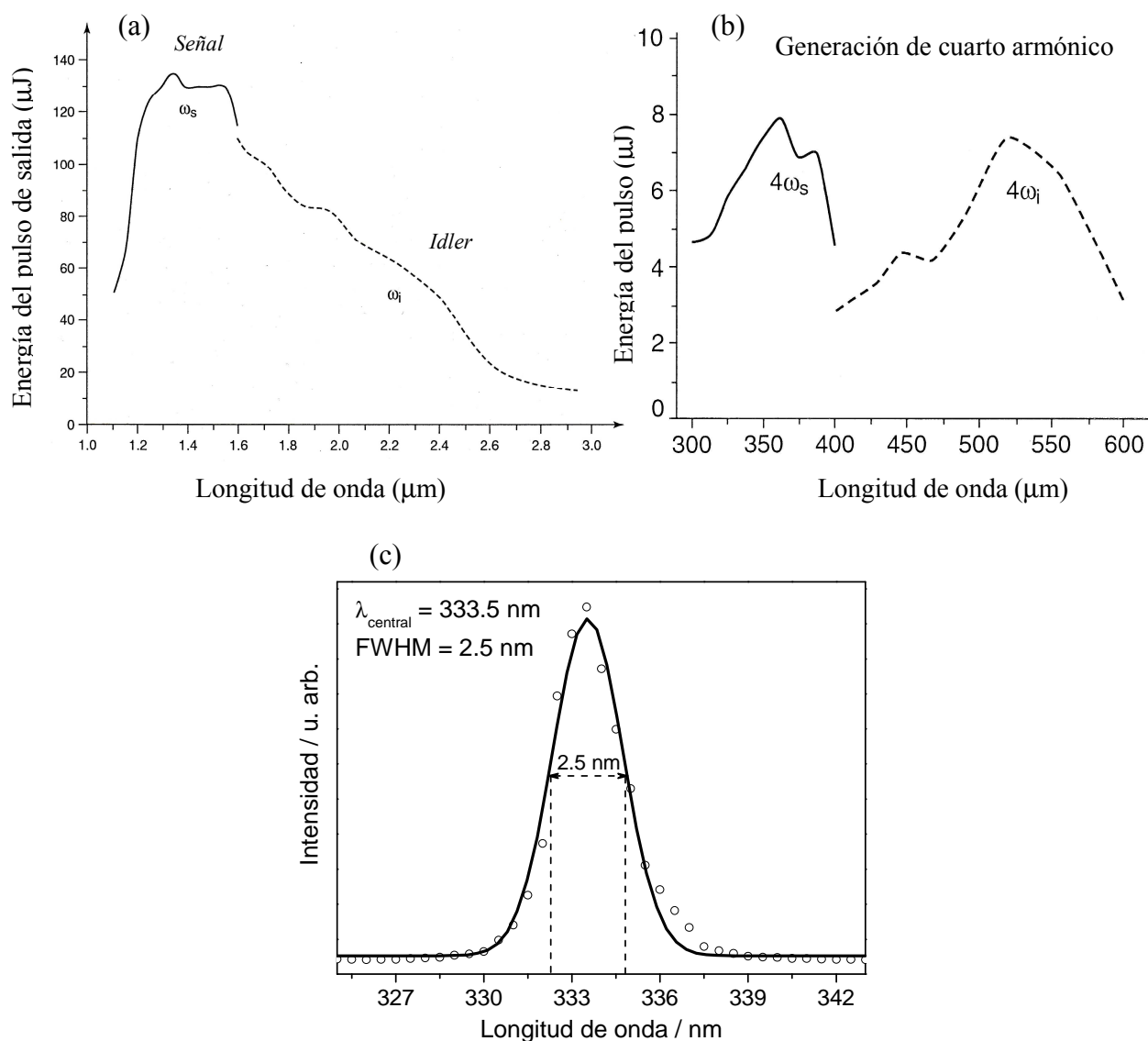


**Figura 2.11.** (a) Representación de un proceso de generación óptica paramétrica. (b) Esquema representativo del proceso de amplificación óptica paramétrica en un cristal no lineal. Se denominan:  $\omega_b$ , haz de bombeo,  $\omega_s$ , haz señal,  $\omega_i$  haz idler y, finalmente,  $\omega_{sm}$  haz semilla.



**Figura 2.12.** Esquema óptico del sistema de amplificación óptica paramétrica (OPA) utilizado en los experimentos de este trabajo. Diagrama tomado del manual de usuario y modificado. Se representan, DH, divisores de haz; E, espejos (líneas inclinadas negras); TS telescopios; ELB, espejos para la luz blanca y ED, espejos dichroicos (líneas inclinadas moradas).

El OPA instalado en nuestro sistema experimental dispone de un cristal BBO (*Beta Barium Borate*, tipo II) como medio paramétrico no lineal y cuyo ángulo se puede variar con precisión micrométrica. En los cristales de tipo II, para que se produzca ajuste de fase es necesario que los haces de *bombeo* y *semilla* tengan polarizaciones perpendiculares, lo que además permite la posterior separación de estos haces por medio de un polarizador. En el equipo OPA disponible para estos experimentos, el haz láser *semilla* es un haz de luz blanca, que, por tanto, contiene tanto  $\omega_s$  como  $\omega_i$ , y así, ambos haces láser de salida son amplificados.



**Figura 2.13.** (a) Curvas de sintonización del equipo OPA de los haces señal e idler tomadas del manual de usuario. (b) Curvas de sintonía del cuarto armónico del haz señal, utilizado en estos experimentos, y del haz idler. (c) Espectro de salida experimental (círculos) del cuarto armónico del haz señal del OPA tomado mediante un espectrómetro de fibra óptica. Se encuentra centrado a  $\approx 333.5 \text{ nm}$  y posee una FWHM de  $\approx 2.5 \text{ nm}$ . La curva corresponde a un ajuste gaussiano.

La Figura 2.13a muestra las curvas típicas de sintonización y energías de los haces de *señal* y de *idler* cuando el OPA-800CF se bombea con 1 mJ/pulso de 802 nm. Como puede verse, cambiando el ángulo de ajuste de fase del cristal BBO se puede sintonizar el OPA entre 1.1  $\mu\text{m}$  y 3.0  $\mu\text{m}$  con energías de hasta 130  $\mu\text{J}$ /pulso. Así mismo, el OPA-800CF dispone de extensores de longitud de onda para el haz *señal* y el *idler*, consistentes en generadores de armónicos

En los experimentos que se han llevado a cabo en esta Tesis Doctoral, se ha utilizado la radiación de salida del OPA correspondiente al cuarto armónico del haz *señal*, cuya curva de sintonía puede verse en la Figura 2.13b. Para estos experimentos se ha bombeado el OPA con  $\approx 800$   $\mu\text{J}$ /pulso de salida del amplificador regenerativo *Spitfire* a 800 nm y 80 fs/pulso, obteniéndose para el rango de longitudes de onda 304-333.5 nm unas energías de 3-5  $\mu\text{J}$ /pulso con anchuras de banda de  $\approx 2.5$  nm FWHM, como se muestra en la Figura 2.13c. La duración mínima para dicha anchura suponiendo un perfil gaussiano es de  $\approx 65$  fs.

### 2.1.5. Caracterización de los pulsos láser de femtosegundos

La caracterización de los pulsos láser de salida que se obtienen de los diferentes módulos descritos hasta el momento se basa fundamentalmente en cuatro tipos de medidas: la medida de la potencia del haz láser, la determinación del espectro del pulso, la medida de la anchura temporal del pulso, y la medida espectro-temporal del haz.

Para medir la potencia de cualquiera de los haces láser de salida finales se dispone de un medidor de potencia de la firma *Spectra-Physics*<sup>\*</sup>. Este medidor puede medir potencias desde 1000 W hasta 1 mW con un error de  $\pm 1$  mW, lo cual, a 1 kHz de frecuencia de repetición, corresponde a un rango de entre 1 mJ/pulso y 1  $\mu\text{J}$ /pulso. La respuesta espectral de este dispositivo es muy plana, de modo que es posible emplearlo para medir potencias a todas las longitudes de onda de este trabajo.

El espectro de cualquiera de los haces de radiación láser obtenidos en los módulos componentes del equipo láser de femtosegundos puede ser registrado mediante un espectrómetro de fibra óptica<sup>†</sup> de la firma CVI. Este espectrómetro permite medir en el rango de longitudes de onda desde 230 nm hasta 1.1  $\mu\text{m}$  con una resolución de  $\approx 1$  nm.

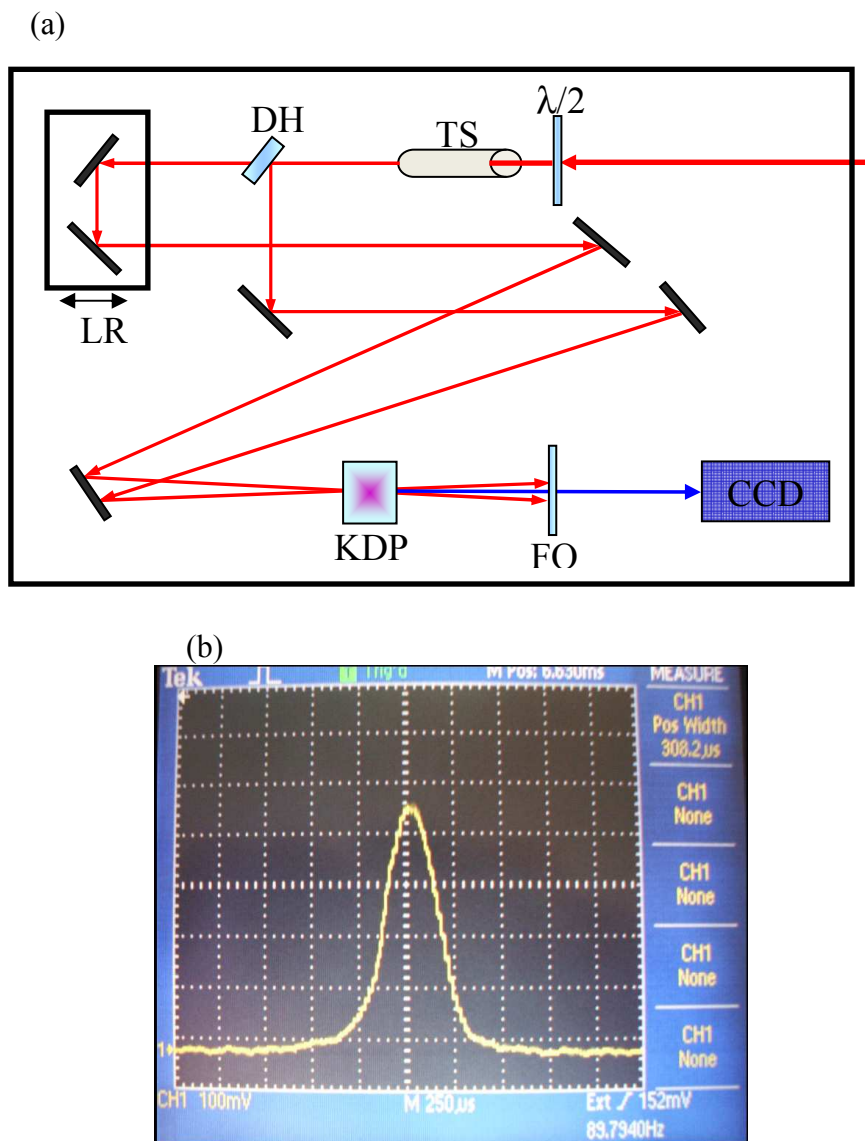
La caracterización de la anchura temporal del haz de salida final del amplificador regenerativo *Spitfire* se realiza mediante un autocorrelador de segundo armónico de

---

<sup>\*</sup>407A

<sup>†</sup>SM240

disparo único\* situado a la salida del *Spitfire*, como se indico en la Figura 2.2. La Figura 2.14 muestra un diagrama del proceso de autocorrelación. En este dispositivo, el proceso de obtención de la traza de autocorrelación se basa en la separación del haz en dos brazos, cuyo retardo relativo puede controlarse, para ser posteriormente recombinados en geometría no colineal en un cristal no lineal con la consecuente generación del segundo armónico del haz inicial.



**Figura 2.14.** (a) Diagrama óptico del autocorrelador de segundo armónico de disparo único empleado en la caracterización de los pulsos de salida de amplificador regenerativo *Spitfire*.  $\lambda/2$ , lámina  $\lambda/2$ ; TS, telescopio; DH, divisor de haz; LR, línea de retardo óptico; KDP, cristal generador de segundo armónico; FO, filtro óptico para evitar la radiación láser no doblada residual y CCD, cámara CCD. (b) Fotografía de una traza de autocorrelación típica de los pulsos de salida del *Spitfire* para pulsos de  $\approx 90$  fs.

\*Positive Light SSA

Este autocorrelador es un sistema de disparo único SSA (del inglés, *Single-Shot Autocorrelator*). Al recombinar los haces en el cristal KDP con un cierto ángulo, cada punto del solapamiento genera una señal de segundo armónico proporcional al producto de la intensidad puntual de cada haz correspondiente a un cierto intervalo temporal en la bisectriz del ángulo que forman los haces recombinados ( $\phi$ ). Así, el conjunto de intensidades de 2º armónico emitido a lo largo de todas las líneas paralelas en la bisectriz del ángulo  $\phi$  compone una distribución de intensidad espacial de la emisión de segundo armónico que puede medirse con una cámara CCD. Esta distribución espacial está relacionada con la duración de pulso ( $t_p$ ) según  $t_p = (k/c)\Delta x \cdot \sin\phi$ , donde  $\Delta x$  es la anchura a mitad de altura de la distribución espacial y  $k$  es un factor numérico relacionado con la forma del pulso ( $k = 1.44$  para pulsos gaussianos). El sistema, finalmente, realiza un barrido sobre las líneas de la CCD y proporciona una señal observable en un osciloscopio en función de una escala temporal ficticia.

La calibración del sistema permite relacionar linealmente este tiempo ficticio con la duración real del pulso. La Figura 2.14b muestra una traza típica de autocorrelación en este tiempo ficticio. La duración del pulso correspondiente es de 90 fs, siendo el factor de calibración  $0.30 \pm 0.02$  fs/ $\mu$ s.

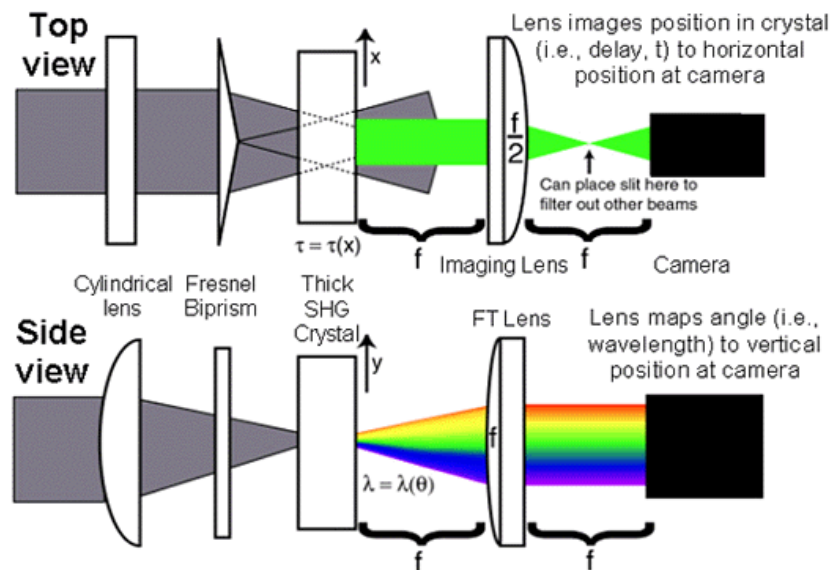
Este autocorrelador permite obtener las trazas de autocorrelación para pulsos de radiación láser con longitudes de onda en el intervalo entre 500 nm y 1064 nm. En la práctica, una fracción del haz láser de salida del *Spitfire*, aproximadamente  $\sim 1\%$ , es utilizada para la obtención de la traza de autocorrelación.

Las distribuciones espectro-temporales de los haces láser en la región del IR son medidas mediante un GRENOUILLE\*, dispositivo de tipo FROG (del inglés, *Frequency Resolved Optical Gating*). Este tipo de medidas se podrían entender como medidas de autocorrelación, donde en lugar de medir simplemente la intensidad frente al tiempo, se mide el espectro completo del pulso frente al tiempo. La Figura 2.15 muestra un esquema del dispositivo GRENOUILLE.

El GRENOUILLE permite realizar medidas de distribuciones espectro-temporales complejas en pulsos cortos. En nuestro caso, en que empleamos pulsos cercanos a FTL su uso se ha limitado a corroborar los resultados obtenidos en las medidas de autocorrelación.

---

\* GRENOUILLE 8-50USB



**Figura 2.15.** Vistas superior y lateral de la geometría del haz láser en el dispositivo GRENOUILLE. Esta figura ha sido directamente tomada de los diseños del GRENOUILLE de la firma Swamp Optics.

### 2.1.6. Montajes ópticos

En los experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral se ha dispuesto de dos pulsos láser de femtosegundos (pulso de bombeo y pulso de sonda) y la posibilidad de control del retraso temporal entre ellos ha sido esencial, ya que el primero de los pulsos (bombeo) inicia el proceso de ruptura de enlaces y el segundo de los pulsos (sonda) muestrea los productos durante y al final del proceso de fotodisociación.

Se han utilizado dos montajes ópticos diferentes, aunque en ambos casos el pulso de bombeo ha sido un pulso de 267.3 nm. El primero de ellos implica el empleo de pulsos de sonda sintonizados entre 304 nm y 335 nm (detección resonante de los fragmentos de la fotodisociación) y el segundo, pulsos de sonda centrados a 802 nm (detección no resonante).

La Figura 2.16 muestra un esquema óptico de la primera de las configuraciones, correspondiente a la detección resonante:  $\lambda_{\text{bombeo}} = 267.3$  nm y  $\lambda_{\text{sonda}} = 304\text{-}335$  nm. Como puede verse en la Figura, la salida del amplificador regenerativo *Spitfire* es dividida mediante un divisor de haz (DH) 80:20. El haz láser de 800  $\mu\text{J}$ /pulso entra en el amplificador óptico paramétrico OPA, y su salida, sintonizable entre 304 y 335 nm, es conducida hasta un espejo final (M) situado en una mesa óptica adyacente a la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. El haz láser de 200  $\mu\text{J}$ /pulso es dirigido



hasta la línea de retardo óptico (LR)<sup>\*</sup> cuyo movimiento de desplazamiento horizontal, con resolución micrométrica, se lleva a cabo por medio de un motor paso a paso<sup>†</sup> que se controla desde un ordenador personal mediante un programa desarrollado con el lenguaje de programación Labview por el Dr. Jesús González Izquierdo [6] a través de conexiones RS232. Esta plataforma puede desplazarse un total de 20 cm; teniendo en cuenta que el camino óptico que describe la luz en la línea de retardo es de ida y vuelta el desplazamiento total es de un máximo de 40 cm y, por tanto, el máximo tiempo de retraso que se puede conseguir es de 2.6 ns; el paso mínimo del motor corresponde a 0.04  $\mu\text{m}$ , es decir 0.3 fs. Los tiempos típicos en los que estamos interesados en este trabajo son del orden de las decenas o centenares de femtosegundos, lo cual corresponde a desplazamientos típicos de unidades o decenas de micras (10  $\mu\text{m}$  de desplazamiento proporcionan un retraso de 66.6 fs), siendo la máxima resolución de 1  $\mu\text{m}$ .

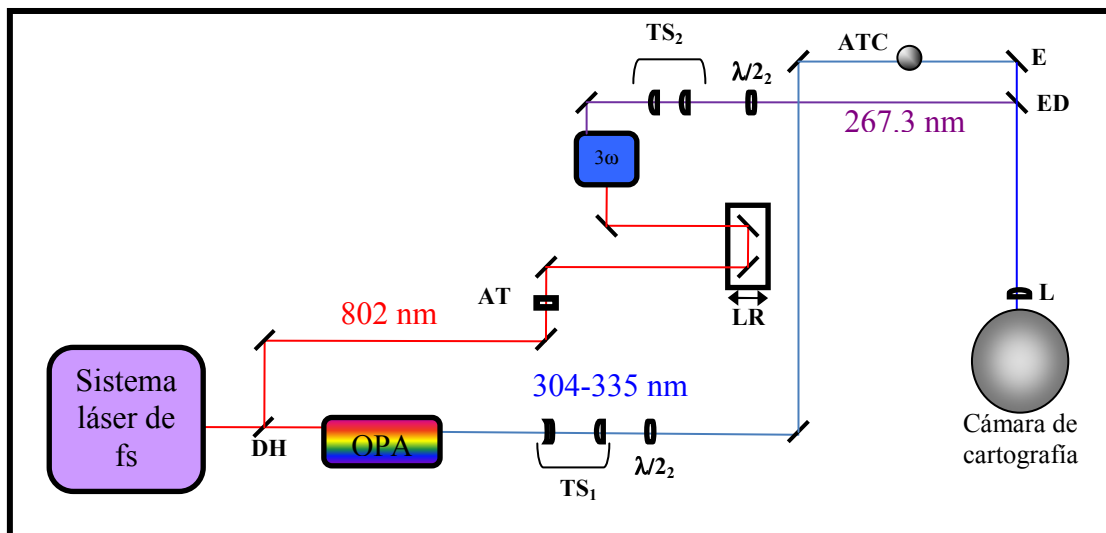
Se debe garantizar que los haces de entrada y de salida de la línea de retardo son perfectamente paralelos entre sí, asegurando así que la posición del haz láser de salida no cambia con el desplazamiento de la plataforma que soporta los dos espejos; para ello se dispone de un conjunto de diafragmas y espejos situados de forma que el alineamiento de la línea de retardo sea sencillo y reproducible.

Los pulsos láser de salida de la línea de retardo, LR, son dirigidos por medio de un espejo al generador de tercer armónico (véase Sección 2.1.3) donde se genera el haz láser de 267.3 nm, que es finalmente conducido hasta el espejo dicróico final (ED). Después de este espejo los láseres son enfocados por medio de una lente (L) de 25 cm de distancia focal hacia el interior de la cámara de ionización de la máquina de haces moleculares, a través de una ventana de cuarzo. Existen dos telescopios (TS), uno en el camino de cada haz láser, con el fin de que el punto de enfoque de cada uno de los haces láser sea el mismo tras la lente de 25 cm de distancia focal en el interior de la cámara de ionización; esto es, en el punto medio entre las placas extractora y repulsora del espectrómetro de masas por tiempo de vuelo de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones donde llega el haz molecular (véase la Sección 2.2). La polarización lineal de los láseres de bombeo y sonda es controlada con láminas  $\lambda/2$ .

---

<sup>\*</sup> Parker Automation. Mod. 402006LNMPD1L3C4M1,

<sup>†</sup> Parker (OS SERIES.) Mod OS22A-DNFLY



**Figura 2.16.** Vista superior esquemática de la preparación de los haces láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (304-335 nm) empleados en los estudios de detección resonante. Se aprecian los siguientes elementos: LR, línea de retardo óptico que controla las diferencias temporales entre los pulsos de bombeo y sonda; DH, divisor de haz; AT, atenuador variable compuesto por una lámina de  $\lambda/2$  + polarizador; dos telescopios, TS, uno para cada haz láser, formado por un par de lentes adecuadas a la distancia apropiada para conseguir el enfoque correcto final tras la lente final L;  $\lambda/2$ , lámina de  $\lambda/2$ .  $\lambda/2_2$  es una lámina de  $\lambda/2$  sintonizable desde 150 nm hasta  $1.5 \mu\text{m}^*$ ;  $3\omega$ , modulo generador de tercer armónico; ATC, atenuador variable circular; E, espejo y ED, espejo dicróico de recombinación de los pulsos láser de bombeo y sonda.

La Figura 2.17 muestra un esquema óptico de la segunda de las configuraciones correspondiente a la detección no resonante:  $\lambda_{\text{bombeo}} = 267.3 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{sonda}} = 802 \text{ nm}$ . En esta configuración se emplean únicamente los pulsos de  $200 \mu\text{J/pulso}$  reflejados por el elemento DH<sub>1</sub>. Este haz es dividido en dos brazos de similar intensidad por otro divisor de haz (DH<sub>2</sub>) 50:50.

Uno de los haces resultantes es conducido al generador de tercer armónico para generar un haz de 267.3 nm. El segundo de los haces es dirigido a la línea de retardo óptico (LR)<sup>†</sup> con controlador remoto<sup>‡</sup>, cuyo movimiento de desplazamiento horizontal con resolución micrométrica se lleva a cabo por medio de un motor paso a paso<sup>§</sup>. El movimiento del motor, al igual que la línea de retardo óptico del montaje óptico, está controlado por medio de un programa desarrollado con el lenguaje de programación Labview por el Dr. Jesús González Izquierdo [6] desde un ordenador personal mediante conexión USB.

\* ALPHALAS

<sup>†</sup> Newport. Mod SMC 100

<sup>‡</sup> SMC-RC

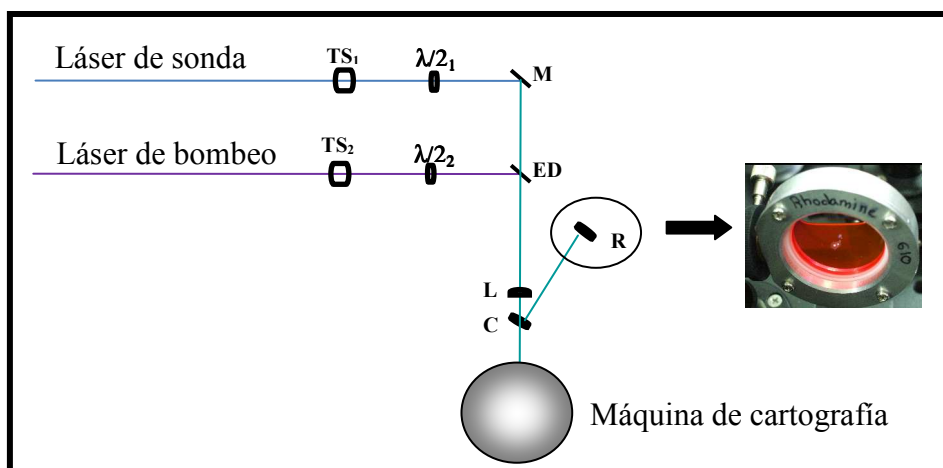
<sup>§</sup> Newport. Mod M-UTM150cc.1 motor UE33cc



hasta el UV. El segundo de los dispositivos está formado por una lámina  $\lambda/2$  seguida por un polarizador, de tal modo que seleccionando el ángulo adecuado en la lámina  $\lambda/2$ , se puede controlar la cantidad de haz que atraviesa el polarizador. Este dispositivo es válido para haces con longitudes de onda en torno a 800 nm. Se dispone de dos atenuadores variables circulares y un atenuador variable compuesto por lámina  $\lambda/2$  + polarizador. Las potencias típicas de los haces láser en la zona de interacción fueron del orden de  $\approx 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> para los pulsos de 267.3 nm, tanto en experimentos de detección resonante como no resonante, también entorno a  $\approx 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> para los pulsos procedentes el amplificador óptico parámetrico (OPA) de 304-335 nm, y finalmente de  $\approx 3 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> para los pulsos centrados a 802 nm.

Como ya se ha mencionado, el control de la polarización de los haces láser se realiza a través de láminas  $\lambda/2$ . Ya que en los experimentos realizados en este trabajo el plano donde está situado el detector es el plano horizontal, todos los haces láser se disponen también en polarización horizontal para poder aplicar algoritmos de inversión a las imágenes de iones obtenidas (véase la Sección 2.2). Las excepciones a esta metodología serán adecuadamente presentadas y justificadas en los capítulos correspondientes.

Por último, para asegurar el solapamiento espacial de los haces de bombeo y sonda en ambas configuraciones en la zona de interacción con el haz molecular dentro de la cámara de ionización, se coloca una cuña (o ventana de caras no paralelas) entre la lente final de entrada y la ventana de cuarzo de entrada a la cámara de ionización, como se ilustra en la Figura 2.18. Los haces reflejados por la primera cara de la cuña se dirigen hacia una célula de cuarzo de 5  $\mu$ m de espesor con disolución de Rodamina 610 en metanol situada a la distancia de enfoque de la lente (L), siendo esta situación una reproducción de la zona de interacción dentro de la cámara de ionización. El solapamiento espacial de los haces láser se realiza observando con unos prismáticos invertidos la fluorescencia inducida por ellos en la Rodamina 610 de la célula de cuarzo y ajustando la posición de los haces con las monturas de los espejos M y ED. Una vez obtenido el solapamiento espacial de los láseres, la cuña se retira. El ajuste final del solapamiento espacial se realiza *in situ*, maximizando la señal de bombeo y sonda en el experimento correspondiente realizado en la máquina de cartografía de velocidades.



**Figura 2.18.** Esquema del dispositivo empleado para asegurar el solapamiento espacial de los haces láser de bombeo y sonda en la zona de interacción. El empleo de una ventana en cuña ( $C$ ), situada tras la lente final ( $L$ ), permite reproducir la geometría focal en un punto externo a la cámara de ionización, donde se sitúa una fina celda con disolución de Rodamina 610 en metanol ( $R$ ). La observación de la fluorescencia producida en la Rodamina por los láseres permite el ajuste fino del solapamiento espacial a través del control de  $M$  y  $ED$ .

## 2.2. Máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha llevado a cabo el diseño, construcción, instalación y puesta a punto de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones descrita en el Capítulo 1. Para ello se ha construido una máquina de haces moleculares con espectrómetro de masas por tiempo de vuelo que se describe a continuación.

### 2.2.1. Descripción general de la máquina

La Figura 2.19 muestra un esquema de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Las cámaras y sus soportes han sido diseñados durante este trabajo de Tesis Doctoral y construidas en el Taller Mecánico de la Universidad Complutense de Madrid.

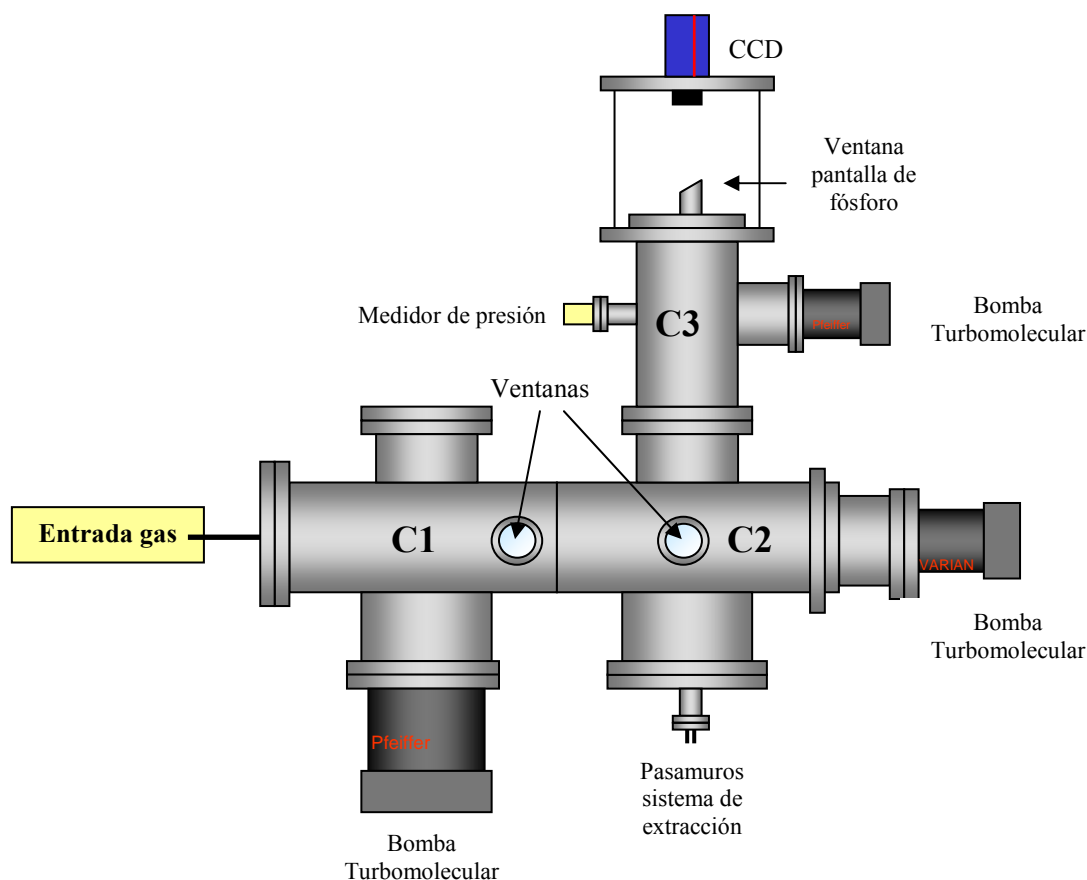
El sistema completo consta de tres cámaras de alto vacío con bombeo diferencial entre la cámara de formación de haces moleculares (C1) y las de ionización (C2) y detección (C3). Las cámaras están ancladas a un soporte móvil que permite mediante raíles su desplazamiento tanto en su conjunto como de manera independiente. Para la evacuación de estas tres cámaras se emplean las bombas turbomoleculares que también se aprecian en la Figura 2.19. La Figura 2.20 muestra una fotografía de la máquina de haces moleculares donde pueden apreciarse las diferentes cámaras de vacío conectadas a las bombas turbomoleculares. Así mismo, se aprecian las conexiones a los distintos módulos de electrónica como fuentes de alto voltaje, controladores y osciloscopio digital. Puede verse también la entrada de gases a la máquina y el sistema de imágenes de iones.

Un esquema no a escala del interior de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones puede verse en la Figura 2.21. La entrada de gases se realiza a través del extremo de la cámara C1, o cámara de expansión. Todos los experimentos de este trabajo se han realizado con un haz molecular de  $\text{CH}_3\text{I}$  formado expandiendo  $\text{CH}_3\text{I}$  comercial\* con un gas portador, pudiendo ser éste He o Ar, en función de las condiciones de expansión deseadas. La presión de expansión ha variado desde 1.5 atm hasta 3.5 atm. La temperatura del  $\text{CH}_3\text{I}$  ha sido de 0 °C ( $P_v^{\text{CH}_3\text{I}} = 100$  mbar), aplicando un baño de hielo al recipiente contenedor de  $\text{CH}_3\text{I}$ , o de -15 °C ( $P_v^{\text{CH}_3\text{I}} = 70$  mbar), aplicando en este caso un baño de hielo-sal. Los contenedores de  $\text{CH}_3\text{I}$  han sido burbujeadores de vidrio (para

---

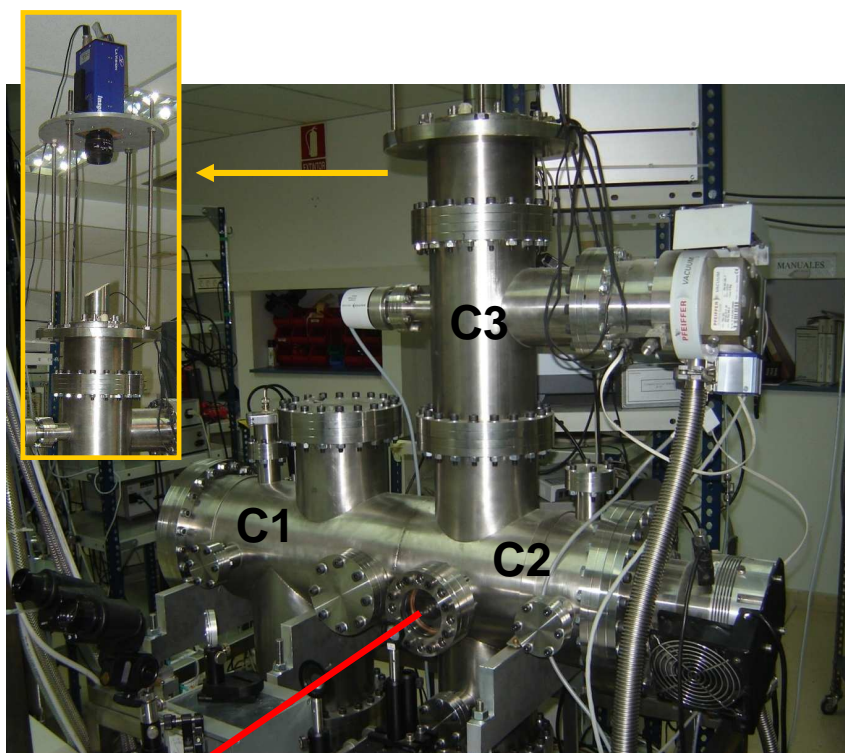
\* Aldrich, pureza 99.5%

presiones de expansión hasta 2 atm) y burbujeadores de metal (para presiones de expansión de hasta 3.5 atm).



**Figura 2.19.** Esquema de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones, donde se aprecia la entrada de gas por la parte izquierda de la máquina, las tres bombas turbomoleculares y el sistema de detección en la parte superior de la misma. Se aprecian también las ventanas que permiten la entrada de los pulsos láser; los pulsos láser entran en el sistema por la ventana situada en la cámara C2.

Este cambio de material en el burbujeador de  $\text{CH}_3\text{I}$  se debe a que en la válvula piezoeléctrica se introduce el gas mediante un tubo de acero inoxidable de 6 mm de diámetro a través de un pasamuros de la cámara de expansión con uniones tipo *Swagelok* para las uniones metal-metal; sin embargo las uniones vidrio-metal deben hacerse con uniones tipo *Cajon*, las cuales no soportan más de 2 atm de sobrepresión. Así, para la aplicación de presiones de expansión superiores a las 2 atm debe utilizarse un burbujeador de metal con uniones tipo *Swagelok*, que soportan sobrepresiones por encima de 5 atm.



**Figura 2.20.** Vista general de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Se puede observar, así mismo, parte de la electrónica empleada para llevar a cabo los experimentos y la mesa óptica final, adyacente a la máquina de haces moleculares, con los espejos dicróicos y la lente final de entrada de los haces láser a la máquina. Se ha representado con una línea en rojo la dirección de los haces láser que entran en la máquina de haces moleculares.

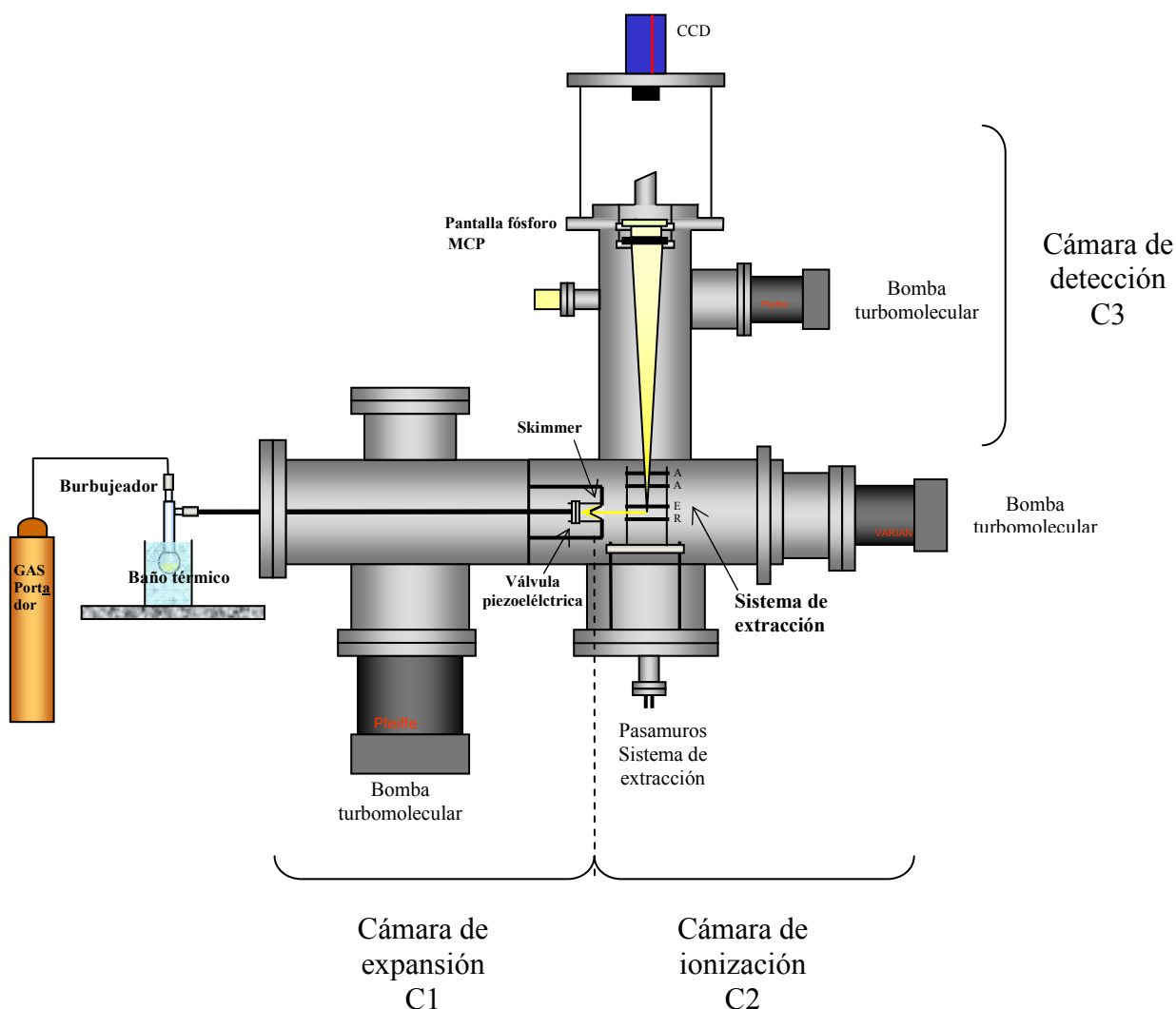
Al final del tubo de introducción de gases se encuentra un pequeño contenedor con un orificio que funciona con una válvula piezoeléctrica. Esta válvula fue construida en los talleres mecánicos de la UCM, siguiendo un diseño original del Profesor Dieter Gerlich de la Universidad de Chemnitz, Alemania. Los detalles del diseño, así como los planos e información técnica, pueden encontrarse en la página web [http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo\\_Valve/index.html](http://www.tu-chemnitz.de/physik/ION/Technology/Piezo_Valve/index.html). Su elemento central es una lámina piezoeléctrica bimorfa\*, que presenta un movimiento de flexión bajo la aplicación de un campo eléctrico. La fuente de alimentación para la válvula piezoeléctrica fue construida por Javier Rodríguez Azañedo bajo petición, siguiendo el esquema proporcionado por el Profesor Maurice Janssen de la Universidad Libre de Ámsterdam, similar al que se muestra en la citada página web.

La válvula pulsada piezoeléctrica permite trabajar a la frecuencia del láser de 1 kHz, con anchuras de puerta inferiores a 100  $\mu$ s. Con anterioridad a este trabajo [6] se comprobó el comportamiento de la válvula piezoeléctrica expandiendo 1 atm de Ar a 1 kHz a través de la misma en una cámara de expansión y detectando los átomos de Ar

\* Morgan electronics



mediante un detector de ionización rápido, aplicando un voltaje de 300 V y una puerta de 50  $\mu$ s a la válvula. Se pudo comprobar que la respuesta de material piezoeléctrico es muy buena, siendo el pulso de gas generado de similar anchura temporal al pulso eléctrico aplicado. Se observó, en ese caso, un retraso de 200  $\mu$ s entre la aplicación del pulso eléctrico y la detección de los átomos del haz [6].



**Figura 2.21.** Esquema no a escala del interior de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones junto con el sistema de inyección de la muestra en el sistema, del cual se distingue un burbujeador típico de contención de  $\text{CH}_3\text{I}$  y sus conexiones a la máquina y al gas portador (He o Ar). El  $\text{CH}_3\text{I}$  puede estar refrigerado mediante un baño de hielo o hielo-sal. Ya en el interior de la máquina de cartografía se distinguen en la cámara de expansión (C1), la válvula piezoeléctrica y el colimador tronco-cónico (skimmer). En la cámara de ionización (C2), el haz molecular formado vuela entre las placas repulsora (R) y extractora (E). Los iones formados por la interacción con el láser son extraídos y acelerados para volar libremente hasta la cámara de detección (C3), donde son detectados mediante el dispositivo MCP acoplado a una pantalla de fósforo. Finalmente, en el exterior de la máquina y en su parte superior, se distingue la cámara CCD para registrar la fosforescencia emitida por la pantalla de fósforo en forma de imagen bidimensional.

Las aperturas típicas de la válvula piezoeléctrica que se han utilizado en los experimentos han sido entre 35  $\mu\text{s}$  y 55  $\mu\text{s}$ . Los voltajes aplicados al material piezoeléctrico han sido entre 200 V y 300 V.

La apertura de la válvula produce una expansión supersónica de gases a vacío sincronizada con la frecuencia de trabajo del láser de femtosegundos (1 kHz). El haz molecular, formado al colimar los pulsos de gas expandidos mediante un colimador troncocónico (*skimmer*) situado entre C1 y C2, viaja a lo largo de la cámara de ionización (C2), sin producirse colisiones moleculares. En la cámara de ionización, el haz molecular se cruza perpendicularmente con los pulsos láser de bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización).

Los iones son formados en el seno de un campo eléctrico generado por un sistema de lentes electrostáticas. Las conexiones eléctricas para el sistema de extracción de iones se realizan a través de un pasamuros situado en la parte inferior de la cámara C2. Tras ser acelerados, los iones vuelan perpendicularmente a la dirección de propagación del haz molecular en una zona de vuelo libre hasta el detector de placas microcanales (MCP, del inglés *Microchannel plates*) acoplado a una pantalla de fósforo situado en la cámara C3, al final del tubo de vuelo. La fosforescencia producida en la pantalla de fósforo es recogida en forma de imágenes bidimensionales por una cámara CCD\* (del inglés, *Charged Couple Device*).

A continuación se describen en detalle las tres cámaras de vacío que constituyen la máquina de haces moleculares:

- **Cámara de formación de haces moleculares (C1).** Construida en acero inoxidable y forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 50 L. El vacío se realiza por medio de una bomba turbomolecular†, con velocidad de bombeo nominal de 1250 L/s. El vacío previo está realizado por una bomba rotatoria‡, con velocidad nominal de bombeo de 70 m<sup>3</sup>/h. Esta cámara se comunica con la siguiente (C2, cámara de ionización) a través de un colimador troncocónico de tipo aerodinámico *skimmer*§, que tiene un perfil aproximadamente hiperbólico y una pared muy fina ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ), para evitar interferencias con los pulsos expandidos. El diámetro interno del orificio del *skimmer* es de 1 mm.

- **Cámara de ionización (C2).** Construida en acero inoxidable y forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 40 L. El vacío se realiza por medio de

---

\* *LaVision, Imager 3*

† *Pfeiffer TMU 1201P*

‡ *Pfeiffer DUO 65*

§ *Beam Dynamics*

una bomba turbomolecular<sup>\*</sup> con velocidad de bombeo nominal de 250 L/s. El vacío previo lo realiza una bomba rotatoria<sup>†</sup> con velocidad nominal de bombeo de 5 m<sup>3</sup>/h. En esta cámara se encuentra alojado el sistema de lentes electrostáticas para la extracción y aceleración de los iones. Se presenta una descripción detallada de este sistema en la Sección 2.2.2.

• **Cámara de detección (C3).** Construida en acero inoxidable y forma cilíndrica, tiene una capacidad de aproximadamente 35 L. El vacío se realiza mediante una bomba turbomolecular<sup>‡</sup> con velocidad nominal de bombeo de 210 L/s. El vacío previo está realizado por una bomba rotatoria<sup>§</sup> con velocidad nominal de bombeo de 10 m<sup>3</sup>/h. Esta cámara se encuentra en orientación perpendicular a la entrada de gases, como se puede apreciar en la Figura 2.21. En el extremo final de la cámara C3 está el sistema de detección de iones constituido por el detector multicanal sensible a la posición MCP (del inglés, *MicroChannel Plates*) acoplado a una pantalla de fósforo rápido<sup>\*\*</sup>. El sistema de detección se describirá en detalle más adelante en la Sección 2.2.2.

Todas las bridas utilizadas en la construcción de la máquina de haces moleculares son de dimensiones normalizadas ISO CF para juntas de cobre.

La medida de la presión en cada una de las cámaras se realiza con medidores de tipo *Penning*<sup>††</sup> y las lecturas se registran en los controladores de las respectivas bombas turbomoleculares. Los medidores de tipo *Penning* pueden medir presiones en el intervalo de 10<sup>-3</sup> mbar hasta 10<sup>-9</sup> mbar.

La presión sin carga es del orden de 6×10<sup>-7</sup> mbar en la cámara de formación de haces moleculares (C1), de 3×10<sup>-7</sup> mbar en la cámara C2 de ionización y de 3×10<sup>-7</sup> mbar en la cámara de detección (C3). En condiciones experimentales típicas durante la expansión de gas, las presiones en la cámara de formación de haces moleculares (C1) han sido entre 1×10<sup>-4</sup> mbar y 6×10<sup>-5</sup> mbar, en función de las condiciones de apertura de la válvula piezoeléctrica y las condiciones de presión en la tobera deseadas para los distintos tipos de experimentos realizados. Las presiones de trabajo en la cámara de ionización han sido entorno a 1×10<sup>-5</sup> mbar y 5×10<sup>-6</sup> mbar. En la cámara de detección (C3) han sido del orden de 1×10<sup>-6</sup>-6×10<sup>-7</sup> mbar, en función de la carga de gas administrada en la cámara de formación de haces moleculares (C1).

---

<sup>\*</sup> Varian TV 301

<sup>†</sup> Pfeiffer DUO 5

<sup>‡</sup> Pfeiffer TMU 262

<sup>§</sup> Pfeiffer DUO 10

<sup>\*\*</sup> P47

<sup>††</sup> Pfeiffer Vacuum PKR 251

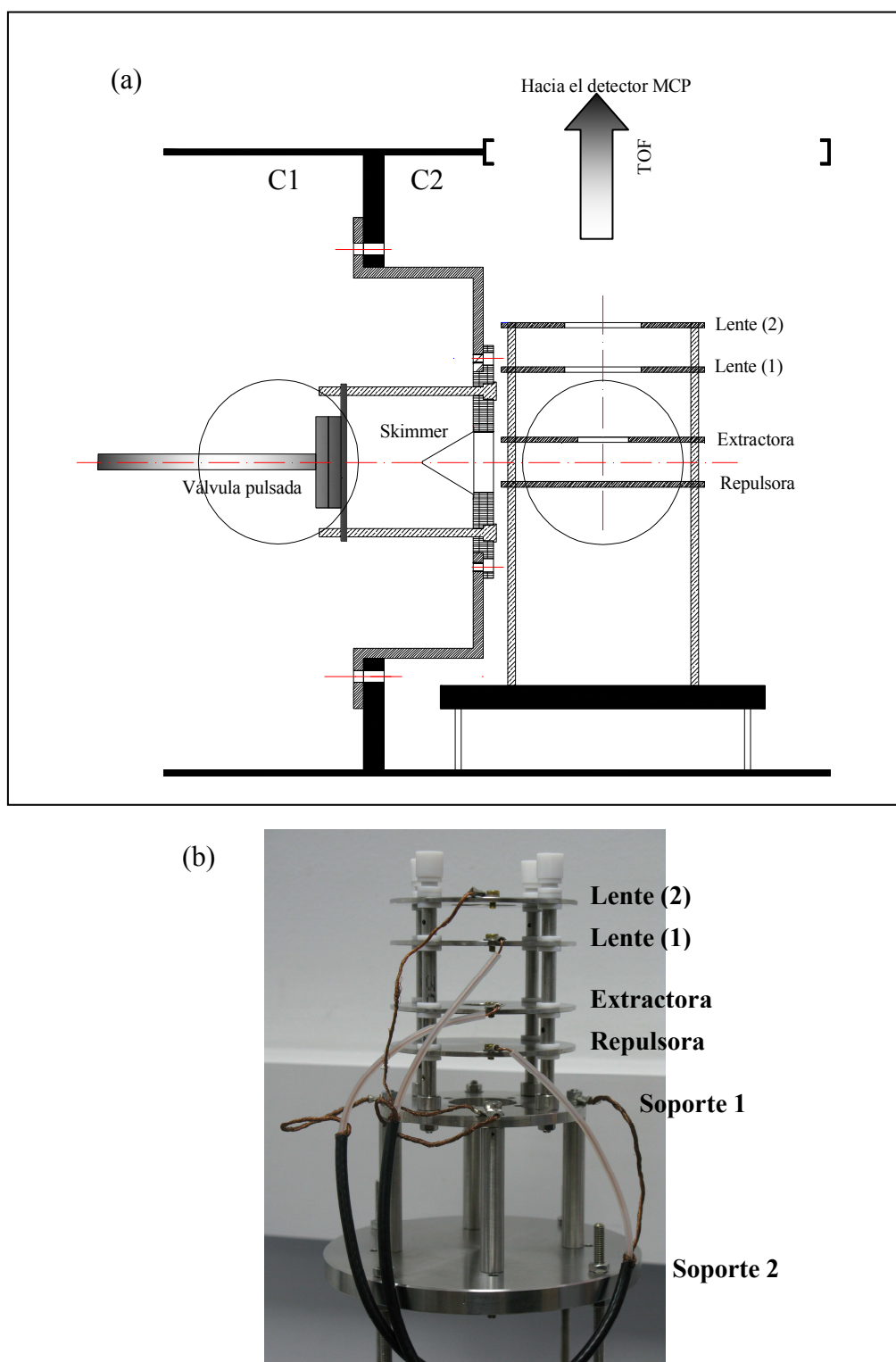
### 2.2.2. Sistema de detección de imágenes de iones con cartografía de velocidades (*velocity mapping*)

La técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones se describió en detalle en la Introducción de este trabajo (Capítulo 1). Como allí se indicó, esta técnica permite obtener un mapa completo de vectores de velocidad de los fragmentos procedentes de un proceso de disociación molecular. A continuación se describirán las características del sistema experimental empleado para aplicar esta metodología en el presente trabajo.

El sistema de cartografía de velocidades con imágenes de iones consta, por un lado, de un conjunto de cuatro lentes electrostáticas para la extracción y aceleración de los iones formados en la cámara de ionización (C2), en la zona de interacción entre el haz molecular y los pulsos láser de femtosegundos, y por otro, de un detector dual de placas microcanales (MCP), acoplado a una pantalla de fósforo. Los iones generados en el seno del campo eléctrico creado por las lentes electrostáticas son extraídos perpendicularmente a la dirección de propagación del haz molecular, como puede verse en la Figura 2.22a, hasta alcanzar el detector MCP. En los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral se han utilizado dos distancias de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) ligeramente diferentes: 50 cm y 60 cm.

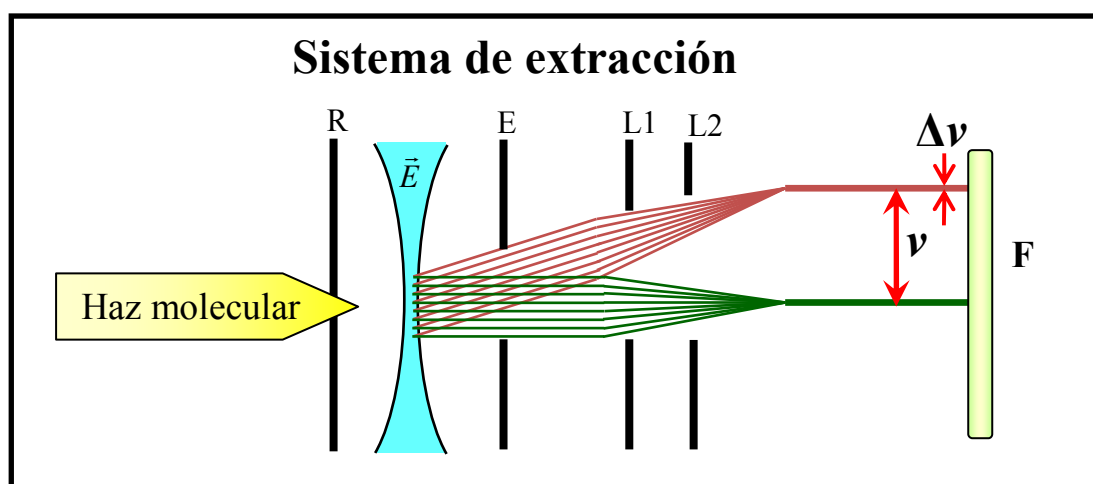
La Figura 2.22a muestra en detalle, a escala, las distintas placas que constituyen el sistema de extracción, así como la posición de la válvula piezoeléctrica y el *skimmer* situados en la cámara de formación de haces moleculares. Así mismo, puede verse en la Figura 2.22b una fotografía del sistema de extracción.

El sistema de lentes electrostáticas consta de cuatro placas circulares: extractora, repulsora, lente (1) y lente (2). Estas placas son cuatro discos de 80 mm de diámetro de acero inoxidable fabricados en el Taller Mecánico de la Universidad Complutense de Madrid. Este diseño está basado en el diseño del Prof. Maurice Janssen [7]. Las placas se encuentran aisladas eléctricamente entre sí y de la cámara mediante separadores de teflón. La distancia entre la placa repulsora y la placa extractora es de 15 mm; a su vez, esta última está a 25 mm de la lente (1) y la lente (1) está separada de la lente (2) una distancia de 15 mm. Tanto la lente (1) como la lente (2) se han mantenido con conexión a tierra durante todos los experimentos de este trabajo. La placa extractora posee un orificio circular centrado de 20 mm y cada una de las lentes posee otro de 30 mm de diámetro.



**Figura 2.22.** (a) Diseño a escala 1:2.5 del interior de la máquina de cartografía de velocidades, donde se muestra el sistema de formación del haz molecular mediante la válvula piezoeléctrica en el interior de la cámara C1 y el colimador troncocónico. En la cámara de ionización (C2) se puede ver la disposición de las lentes electrostáticas (repulsora, extractora, lente (1) y lente (2)). Todas las placas son circulares y la extractora y las lentes poseen un orificio central para permitir el paso de los iones. (b) Fotografía del sistema de extracción de iones. Se indica cada una de las placas que componen dicho sistema, así como los soportes de dichas placas.

Los voltajes aplicados a estas placas son los adecuados para conseguir que el sistema funcione como un cartógrafo de velocidades [8]. La Figura 2.23 muestra un esquema de las placas junto con una representación de las condiciones de cartografía de velocidades; esto es, cuando se cumple que los iones producidos entre las placas repulsora y extractora que tengan la misma velocidad sean enfocados por el sistema de lentes, tras la zona de vuelo libre, en el mismo punto del detector. En esta Figura la configuración del haz molecular es axial a la extracción de los iones. En nuestro caso, las condiciones encontradas en la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones para las dos distancias de vuelo libre utilizadas han sido de  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}} = 0.79$ , con  $V_{\text{repulsora}} = 5200$  V. El hecho de haber mantenido este voltaje para las dos distancias de vuelo libre (TOF), hace que varíe para cada distancia de vuelo el tamaño final de la imagen en la pantalla de fósforo. El alto voltaje necesario para las lentes electrostáticas es suministrado por un módulo de alto voltaje.

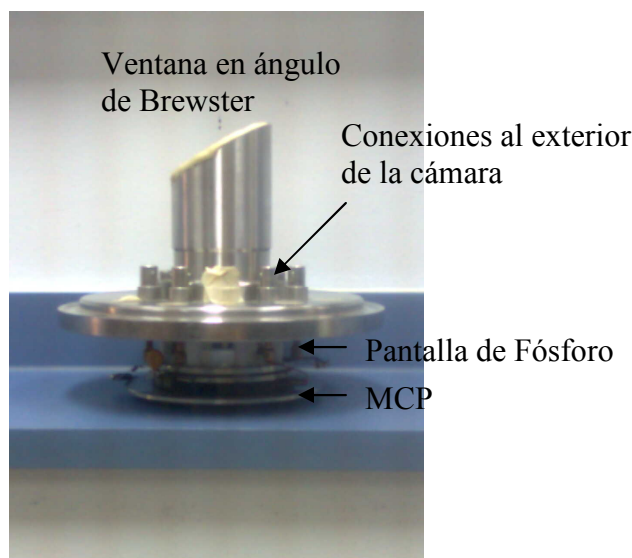


**Figura 2.23.** Esquema de las condiciones de cartografía de velocidades (velocity mapping) del sistema de extracción de iones. Se ha representado un sistema en un solo eje (haz molecular e iones paralelos) para facilitar la claridad de la representación. En la figura se aprecia el sistema de lentes electrostáticas, el plano del detector representado mediante la pantalla de fósforo (F) y las trayectorias de los iones desde la zona de extracción hasta el plano del detector, donde  $v$  es la diferencia de velocidad entre las dos trayectorias y  $\Delta v$  es la distribución de velocidades de una de las trayectorias. Para el sistema experimental utilizado en este trabajo, las condiciones de cartografía de velocidades se han encontrado para un voltaje de 5.2 kV en la placa extractora y de 4.1 kV en la repulsora.

El detector de placas multicanales MCP sensible a la posición posee un diámetro de 40 mm y se encuentra montado en configuración *Chevron*: dos placas MCP situadas entre dos anillos cerámicos. El voltaje máximo que se le puede aplicar a cada una de las placas es de 1000 V (2000 V en total). Este detector está basado en un diseño del Prof. Theofanis Kitsopoulos [9] de la Universidad de Creta. En la Figura 2.24 puede verse una fotografía del sistema de detección utilizado en estos experimentos, donde se puede

apreciar el detector MCP acoplado a la pantalla de fósforo, así como las conexiones eléctricas.

Para que el MCP detecte únicamente los iones de una determinada masa, por ejemplo, iones  $\text{CH}_3^+$ , es necesario que éste funcione en modo pulsado. De este modo, se detectan sólo los iones que llegan a un cierto tiempo al detector, manteniendo la ganancia prácticamente nula para aquellos iones que lleguen a otros tiempos.



**Figura 2.24.** Fotografía del sistema de detección de iones basado en un diseño del Prof. Theofanis Kitsopoulos [9] de la Universidad de Creta. Se indican la posición del detector MCP y de la pantalla de Fósforo.

En modo pulsado, se le aplica un voltaje de típicamente 900 V a la cara delantera de la primera placa MCP, de tal modo que la ganancia se reduce a un valor muy bajo. Durante la aplicación de este voltaje no hay posibilidad de que los iones lleguen a ser detectados por el sistema. Este voltaje se cambia a 0 V durante un cierto tiempo en la escala de centenares de nanosegundos a un retraso, tal que coincida con la llegada del ión de interés al detector (su tiempo de vuelo característico). Estando este voltaje a cero, la ganancia es alta y los iones son detectados por el sistema. Esta *puerta temporal* (del inglés, *temporal gating*) de voltaje que se aplica a la cara frontal de la primera de las placas del MCP, se produce en forma de pulso TTL, con una anchura determinada y a un tiempo de retraso determinado, que se varía en función del ión que se desea estudiar. Los voltajes típicos que se han aplicado al detector en los experimentos de este trabajo de Tesis Doctoral han sido de 1800 V para las placas del MCP y 900 V para la puerta temporal. Cada ión que impacta en el MCP produce una cascada de electrones que llega

hasta la pantalla de fósforo acoplada, alimentada típicamente con 3.5 kV, generando una fosforescencia que es detectada por una cámara CCD como imagen en dos dimensiones.

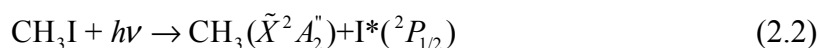
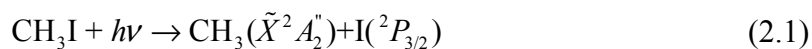
La cámara CCD dispone de un objetivo de 50 mm para enfocar la imagen y tiene una profundidad de 12 bits, 12.5 MHz, 640×480 píxeles de resolución, un rango espectral de 300-880 nm y la posibilidad de usar una señal de disparo (*trigger*) interna o externa.

### 2.2.3. Calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones

En este Apartado se describe la metodología empleada para realizar el calibrado del cartógrafo de velocidades empleado en este trabajo; esto es, el procedimiento para hallar la relación entre la posición en la que aparecen los iones detectados (píxeles) y su velocidad o energía cinética.

El CH<sub>3</sub>I, eje central del presente trabajo de Tesis Doctoral, ha sido una molécula ampliamente estudiada en experimentos previos de fotodisociación, siendo su energética de fotodisociación en la banda *A* bien conocida, como ya se ha visto en el Capítulo 1 [10-13]. Cuando en los experimentos de fotodisociación molecular de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* con pulsos láser de femtosegundos se utilizan tiempos de retraso suficientemente largos entre el pulso láser de bombeo y el pulso láser de sonda, emerge la distribución asintótica de los fragmentos y, por tanto, nos encontramos en una situación comparable a la que se observa con pulsos láser de nanosegundos. Así, los experimentos de fotodisociación molecular de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm con detección resonante de fragmentos CH<sub>3</sub>(*v*=0) a 333.5 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg 3p<sub>z</sub>, no sólo han sido uno de los objetivos de este trabajo, sino que con tiempos de retraso entre los pulsos de fotodisociación e ionización suficientemente largos se han podido utilizar además para el calibrado y estudio de la resolución del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones.

La fotodisociación molecular de CH<sub>3</sub>I presenta dos canales de fotodisociación para la banda *A*:



que difieren en la excitación espín-órbita del átomo de I resultante. Debido a la considerable separación energética entre los dos estados espín-órbita del yodo (0.943 eV), los canales presentan energías disponibles y, por tanto, velocidades de los fragmentos muy diferentes.



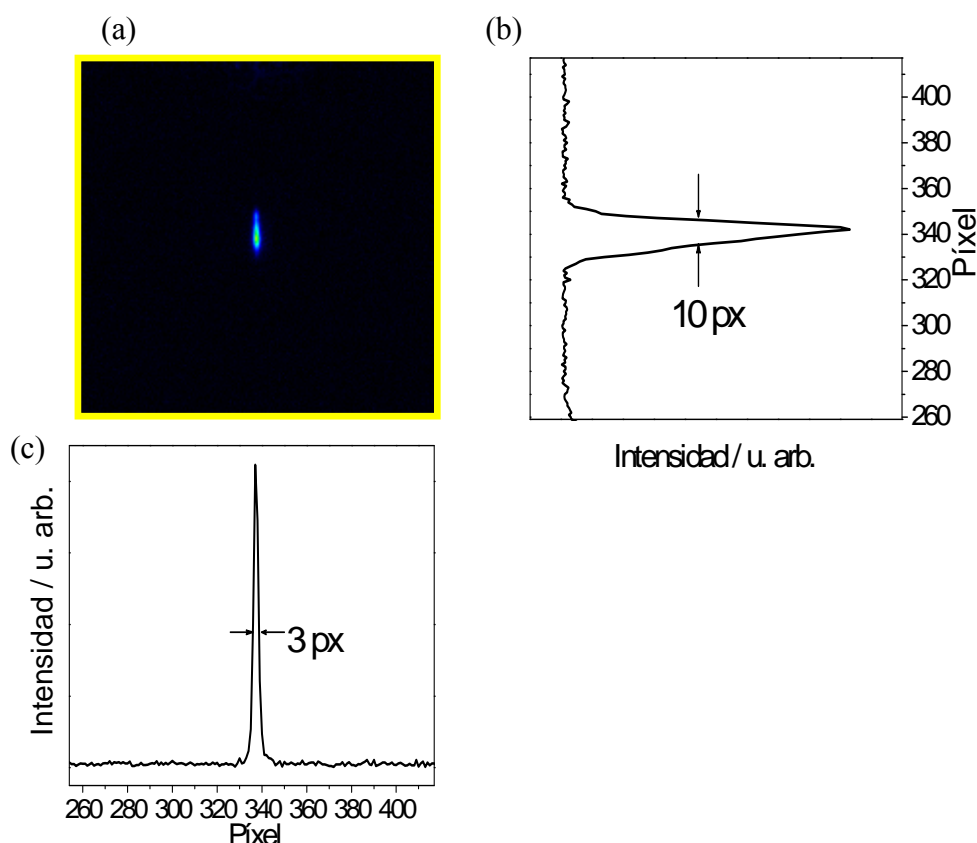
Las condiciones de cartografía de velocidades (*velocity mapping*) implican la elección de un campo eléctrico uniforme adecuado generado por las lentes electrostáticas, que sea capaz de enfocar los iones formados con una misma velocidad en una dirección determinada, en la misma posición del detector, independientemente del punto de partida de éstos, como ya se explicó en detalle en el Capítulo 1 de este trabajo. Para encontrar estas condiciones es necesario monitorizar la molécula ión padre, en este caso  $\text{CH}_3\text{I}^+$  [8]. Sin embargo, debe hacerse una distinción atendiendo a la configuración del cartógrafo. Ésta puede ser lo que se denominada “en el eje” (del inglés, *on-axis*), cuando la detección de los iones es paralela a la dirección de propagación del haz molecular, o “fuera del eje” (del inglés, *off-axis*), cuando la detección de los iones es distinta (en este caso, perpendicular) a la dirección de propagación del haz molecular.

Para la configuración *on-axis*, la imagen de la molécula ión padre bajo condiciones de cartografía de velocidades será de forma circular y lo más pequeña posible (un punto en el caso ideal) como consecuencia de la ausencia de velocidad en la dirección perpendicular a la de propagación del haz molecular. Para la configuración *off-axis*, la imagen del ión padre debe ser idealmente una línea recta vertical, que deberá ser lo más estrecha posible bajo condiciones de cartografía de velocidades. La imagen del ión padre en esta configuración es una línea debido a la distribución de la componente de la velocidad inicial de la molécula en el haz molecular en la dirección de propagación de éste. Las condiciones de cartografía de velocidades se consiguen reduciendo la ganancia del detector todo lo posible para evitar saturación y modificando los voltajes de extracción y repulsión hasta conseguir la imagen con la forma deseada (circular, *on-axis*, o línea vertical, *off-axis*).

Para los experimentos de este trabajo, como ya se viera en la descripción del cartógrafo en la Sección 2.2.1, se posee una disposición *off-axis*. En general, se consiguen condiciones de cartografía de velocidades cuando la razón entre el voltaje de extracción y el de repulsión es  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}} = 0.79$  V, siendo, por ejemplo,  $V_{\text{extractora}} = 5200$  V. No obstante, estos voltajes deben optimizarse de forma rutinaria para cada sesión de experimentos.

Para la realización del calibrado del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones se realizará un experimento de bombeo y sonda en un haz molecular de  $\text{CH}_3\text{I}$ , donde un primer pulso láser de 267.3 nm excita el  $\text{CH}_3\text{I}$  a la primera banda de absorción, la banda  $A$ , desde la cual fotodisocia según las reacciones (2.1) y (2.2) anteriormente descritas. Un segundo pulso láser centrado a 333.5 nm y retrasado 1 ps con respecto al primero, ioniza los fragmentos  $\text{CH}_3$  a través de la transición REMPI (2+1)  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ ). Los detalles de este experimento se describen en el Apartado 3.2.1.1.

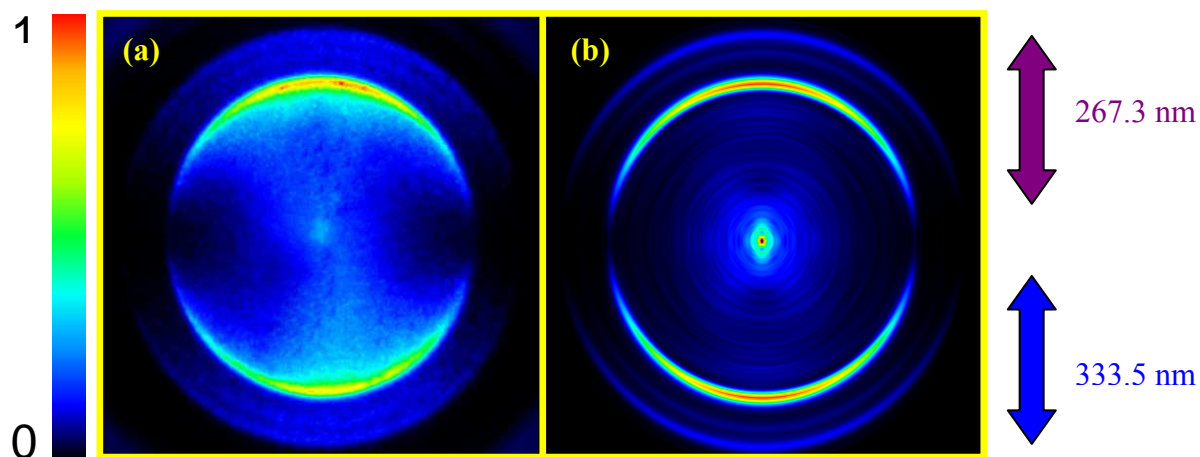
La Figura 2.25 muestra una imagen de la molécula ión padre según condiciones de cartografía de velocidades, donde se observa que es una línea lo más fina posible (optimizada para ocupar el menor número de píxeles posible en la dirección horizontal). En la Figura 2.25 aparecen también los perfiles vertical (b) y horizontal (c) de la imagen del ión padre, viéndose que la longitud de la imagen está en torno a  $\approx 25$  píxeles (10 píxeles a media altura del perfil vertical) y la anchura entorno a  $\approx 9$  píxeles (3 píxeles a media altura del perfil horizontal).



**Figura 2.25.** (a) Imagen del ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . La forma de la imagen es alargada y fina por las razones que se explican en el texto, ocupando un número muy bajo de píxeles, lo cual indica que el sistema se encuentra en condiciones de cartografía de velocidades para los voltajes  $V_{\text{repulsora}} = 5216 \text{ V}$  y  $V_{\text{extractora}} = 4093 \text{ V}$ . (b) Perfil vertical de la imagen en píxeles. (c) Perfil horizontal de la imagen en píxeles. Se indica la anchura en píxeles a media altura de cada uno de los perfiles.

Una vez encontradas las condiciones de cartografía de velocidades con la molécula ión padre, éstas serán válidas para cualquier otro ión, siempre que no se modifiquen los voltajes aplicados a las placas extractora y repulsora.

El paso siguiente, con los voltajes adecuados seleccionados, es medir la imagen del ión fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , procedente de la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$ , llevando a cabo el *gating* del detector a la masa de dicho radical. La Figura 2.26 muestra la imagen medida (Figura 2.26a) y la imagen invertida (Figura 2.26b) mediante el programa pBasex.



**Figura 2.26.** (a) Imagen medida del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  correspondiente a la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  con un pulso láser de femtosegundos de 267.3 nm. Los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  formados se ionizan con un segundo pulso láser de femtosegundos de 333.5 nm mediante un esquema REMPI (2+1) a través del estado Rydberg  $3p_z$ . (b) Imagen invertida mediante el programa pBasex. Las imágenes se muestran en falso color, indicando la intensidad relativa de cada color en la parte izquierda en escala de 0 a 1. A la derecha de las imágenes se muestra la dirección de polarización de los haces de bombeo y sonda respecto a las imágenes. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps.

Una primera inspección de las imágenes medida e invertida indica que se obtienen tres anillos fuertemente anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas, ya que estos anillos poseen una distribución de velocidades que es máxima en la parte superior e inferior de la imagen. Como se explicará en el Capítulo 3, los dos anillos más externo y más interno corresponden a los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  procedentes de los canales de fotodisociación de la banda *A* indicados en las ecuaciones (2.1) y (2.2),  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{1/2})$ , respectivamente. El anillo intermedio de la imagen corresponde al canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y no será empleado en la calibración.

A continuación se procederá a describir el procedimiento de calibración, dada la energética conocida del proceso. Como ya se explicó en el Capítulo 1, la energía disponible en la fotodisociación de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  (suponiendo que se parte de una molécula sin excitación rotacional ni vibracional) se calcula como  $E_{\text{disp}} = h\nu - D_0$ , donde  $h\nu = 4.64$  eV para un fotón de 267.3 nm y  $D_0 = 2.41 \pm 0.03$  eV [11,14]. Por tanto, la energía

disponible para los canales de fotodisociación  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  será

$$E_{\text{disp}} = h\nu - D_0 = 4.64 \text{ eV} - 2.41 \text{ eV} = 2.23 \text{ eV} \quad (2.3)$$

La energía traslacional del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el centro de masas (CM) de cada canal se calcula según

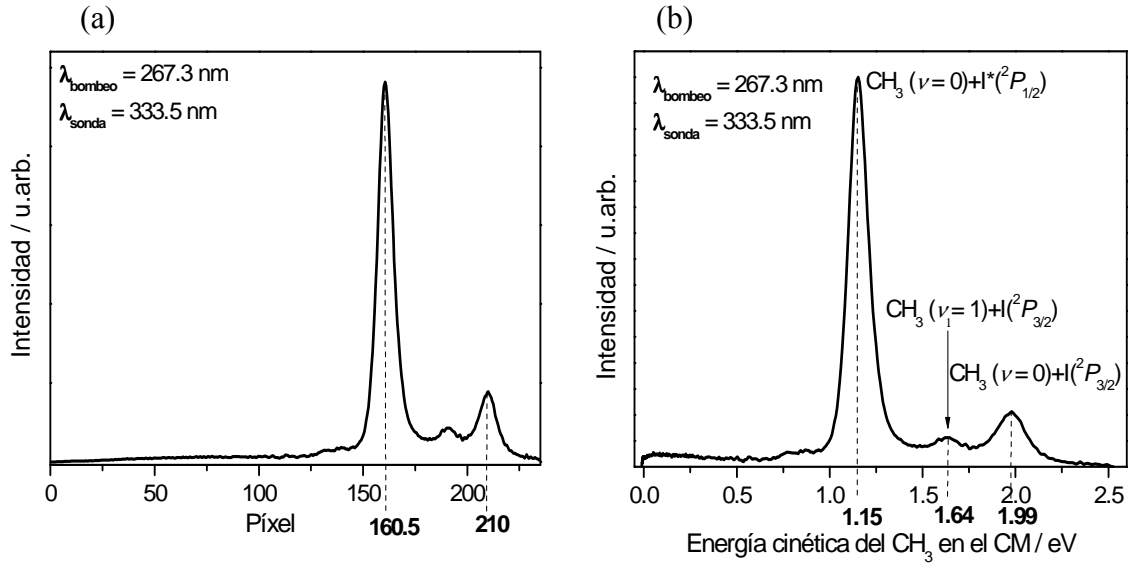
$$E_T^{\text{CH}_3(\nu=0)} = \frac{m_{\text{I}}}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} E_T \quad (2.4)$$

donde  $E_T$  es la energía traslacional total; es decir, la energía sobrante después de descontar las energías internas de los fragmentos. Asumiendo que la molécula parte de la temperatura de cero absoluto ( $T = 0 \text{ K}$ ), es decir, sin excitación vibracional ni rotacional, se verifica que para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ ,  $E_T = E_{\text{disp}}$ ; sin embargo, para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ ,  $E_T = E_{\text{disp}} - E_{\text{SO}}(\text{I}-\text{I}^*)$ , donde  $E_{\text{SO}}(\text{I}-\text{I}^*) = 0.943 \text{ eV}$  [11,14] es la energía de desdoblamiento espín-órbita del  $\text{I}(^2P)$ .

Por tanto, la energía traslacional del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  resulta  $E_T^{\text{CH}_3(\nu=0)} = 1.99 \text{ eV}$ , siendo  $E_T^{\text{CH}_3(\nu=0)} = 1.15 \text{ eV}$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Estas energías cinéticas se corresponden con las velocidades  $5058 \text{ ms}^{-1}$  y  $3845 \text{ ms}^{-1}$ , respectivamente.

Utilizando tanto el software de la cámara CCD, DaVis 6.4, así como el programa Basex de inversión de imágenes mediante transformada de Abel, se puede llevar a cabo la integración angular de la imagen invertida, lo que permite obtener la distribución de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en función de la distancia al centro de la imagen, en unidades de píxeles de la cámara. Esta distribución, obtenida mediante el programa Basex se muestra en la Figura 2.27a, donde se aprecian tres picos correspondientes a los tres anillos anteriormente descritos.

La calibración se realiza utilizando los picos correspondientes a los anillos de  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , es decir, el anillo más externo y el más interno.



**Figura 2.27.** (a) Distribución de fragmentos CH<sub>3</sub> obtenida por integración angular de la imagen invertida de la Figura 2.26b. Los tres picos que aparecen en la distribución corresponden a los canales de fotodisociación indicados en el texto. (b) Distribución de energía cinética de los fragmentos CH<sub>3</sub> en el centro de masas, una vez realizado el calibrado del cartógrafo. Véase el texto para más detalles.

Existe una dependencia cuadrática de la energía traslacional con la distancia al centro de la imagen en las condiciones de cartografía de velocidades [15]; si llamamos Px a la variable que describe el número de píxeles desde un punto cualquiera de la imagen hasta el centro, se verifica

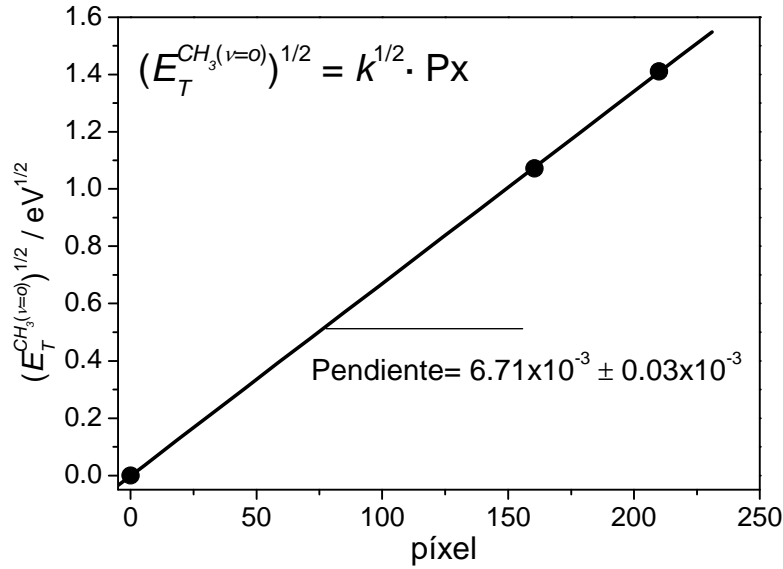
$$E_T^{CH_3(\nu=0)} = k \times Px^2 \quad (2.5)$$

donde  $k$  es la constante de calibración, que es universal, es decir, independiente de la masa. Se puede determinar el valor de Px que se corresponde con el máximo de los picos de la distribución de los fragmentos en la Figura 2.27a:

$$\text{Canal CH}_3 (\nu=0) + \text{I}^*(^2P_{1/2}) \rightarrow \text{píxel del máximo} = 160.5$$

$$\text{Canal CH}_3 (\nu=0) + \text{I}(^2P_{3/2}) \rightarrow \text{píxel del máximo} = 210$$

La ecuación (2.5) puede también expresarse como  $\sqrt{E_T^{CH_3(\nu=0)}} = \sqrt{k} \times Px$ , pudiéndose de este modo elaborar una recta de calibrado representando  $\sqrt{E_T^{CH_3(\nu=0)}}$  frente a Px, e incluyendo el punto para  $E_T^{CH_3(\nu=0)} = 0 \text{ eV}$ , Px máximo = 0, cuya pendiente es  $\sqrt{k}$ . Esta recta de calibrado se muestra en la Figura 2.28.



**Figura 2.28.** Recta de calibrado donde se representa la raíz cuadrada de la energía cinética de  $CH_3(v=0)$  en  $\text{eV}^{1/2}$  frente a la distancia al centro en píxeles, para la determinación de la constante de calibración, como raíz cuadrada de la pendiente de dicha recta. Se ha encontrado una pendiente de  $6.71 \times 10^{-3} \pm 0.03 \times 10^{-3} \text{ eV}^{1/2}/\text{px}$ .

El valor obtenido para la pendiente de la recta de calibrado es  $6.71 \times 10^{-3} \pm 0.03 \times 10^{-3} \text{ eV}^{1/2}/\text{Px}$ . Por tanto, la constante de calibración es  $k = 4.50 \times 10^{-5} \pm 0.04 \times 10^{-5} \text{ eV}/\text{Px}^2$ . Así, se ha obtenido una constante de calibración para el cartógrafo que no depende de la masa y, por tanto, puede ser utilizada para cualquier ión de distinta masa pero igual carga que se quiera estudiar siempre que no se modifiquen las condiciones de extracción para las cuales se ha obtenido  $k$ .

Una vez que disponemos de la constante de calibración, hay que tener en cuenta que al representar la distribución de los fragmentos en función de su energía cinética en el centro de masas se debe aplicar el Jacobiano de la transformación píxel-energía cinética. Existe una dependencia lineal de la variable  $Px$  con la velocidad de los fragmentos en condiciones de cartografía de velocidades; es decir,  $Px \propto v$ , siendo  $v$  la velocidad de los fragmentos. Por tanto, se utiliza la variable velocidad para establecer la transformación del Jacobiano píxel (o velocidades)-energía cinética. Para las distribuciones se debe verificar,

$$P(v)dv = P(E_T)dE_T \quad (2.6)$$

Donde “P” se refiere a las correspondientes funciones que definen la distribución sobre el eje de ordenadas en cada caso.

Si de la ecuación (2.6) se despeja  $P(E_T)$ ,

$$P(E_T) = P(v) \frac{dv}{dE_T} \quad (2.7)$$

y

$$\frac{dE_T}{dv} = mv \quad (2.8)$$

siendo  $m$  la masa y, por tanto, una constante. Sustituyendo la ecuación (2.8) en la ecuación (2.7) se obtiene

$$P(E_T) = \frac{1}{m} \frac{P(v)}{v} \quad (2.9)$$

Por tanto, para realizar el cambio de representación en velocidades (o píxeles) a la representación en energía cinética, hay que dividir el valor de las ordenadas de la distribución original por una función lineal de la velocidad (esto es, píxeles) para cada punto.

La distribución de energías cinéticas así obtenida del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm se muestra en la Figura 2.27b. En esta Figura, el pico intermedio que aparece entre los picos correspondientes a los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , asignado inicialmente a fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_1=1)$  (véase el Apartado 3.1.1.2), aparece a  $1.64 \pm 0.03$  eV. Calculando la energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_1=1)$  según las ecuaciones (2.3) y (2.4) y considerando la energía vibracional correspondiente a un cuanto de vibración en el modo vibracional  $\nu_1$  ( $h\nu_1 = 0.37$  eV [16]), resulta un valor de  $E_T^{\text{CH}_3(\nu=0)} = 1.664$  eV para el canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ . Por tanto, se considera que la asignación del anillo intermedio al canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$  es correcta.

Obtenida la distribución de energía cinética de los fragmentos de la molécula de referencia, el cartógrafo queda calibrado para el estudio de la fotodisociación de otras moléculas.

#### 2.2.4. Resolución del cartógrafo de velocidades con imágenes de iones

Además de la calibración es esencial determinar la resolución del sistema de cartografía de velocidades, así como distinguir los distintos factores que la limitan. En el equipo de cartografía de velocidades los factores que limitan la resolución tienen variadas procedencias. Por una parte, hay que considerar aquellos procedentes de la propia máquina de cartografía, fundamentalmente el tamaño del píxel de la cámara CCD o el tamaño de cada evento (ión) en el detector MCP y sobre la pantalla de fósforo y la precisión en el ajuste de los voltajes de extracción, de modo que el MCP esté en el plano focal del sistema de lentes electrostáticas. Procedente del sistema de excitación, el factor que limita la

resolución es la utilización de pulsos láser de femtosegundos, cuyas anchuras espectrales para un longitud de onda de 267.3 nm están en torno a 2.5 nm FWHM (Figura 2.10b). Esto supone una incertidumbre en energías de alrededor de 50 meV. Por último, la anchura de los picos puede verse incrementada por la energía interna de la molécula de partida y de los fragmentos resultantes en la disociación.

Se comenzará examinando este último aspecto. En el Apartado anterior se ha supuesto para realizar la calibración que la molécula de CH<sub>3</sub>I parte del cero absoluto de temperatura ( $T=0$  K) lo que supone que no posee energía rotacional y se encuentra en el estado vibracional fundamental. En cuanto a la energía vibracional, la calibración se ha realizado para la detección de CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) de manera resonante; es decir, que sólo se han detectado aquellos fragmentos que se encuentran en el estado vibracional fundamental. En cuanto al estado vibracional del CH<sub>3</sub>I, se considera que se parte del estado fundamental vibracional debido a la expansión supersónica. Por otro lado, tanto la molécula de CH<sub>3</sub>I como el fragmento CH<sub>3</sub> poseen una cierta energía rotacional (caracterizada por una temperatura rotacional,  $T_{rot}$ , si suponemos una distribución de Boltzmann). Sin embargo, como se verá más adelante, la  $T_{rot}$  de estas moléculas no es suficientemente elevada como para poder apreciar cambios en la distribución de energía cinética en el CM, ya que la resolución dada por la máquina de cartografía limita esta observación.

Para poder determinar la resolución del equipo de cartografía de velocidades, se va a simular, en la distribución de energía cinética de la Figura 2.27b, el pico correspondiente al canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), teniendo en cuenta las temperaturas rotacionales  $T_{rot}$  de CH<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>I. La manera de realizar esta simulación es la misma que la descrita en la referencia [6]. Para esta simulación se han seguido los siguientes pasos:

- Determinación de la distribución rotacional de la molécula inicial, CH<sub>3</sub>I, en el haz molecular. Siendo el CH<sub>3</sub>I una molécula trompo simétrica, las poblaciones de los estados rotacionales,  $N$  y  $K$ , vienen dadas por [17],

$$P(N, K) = \frac{2N+1}{Q(T)} e^{-E(N, K)/k_B T} \quad (2.10)$$

donde  $E(N, K)$  es la energía de los estados rotacionales,

$$E(N, K) = BN(N+1) + (A-B)K^2 \quad (2.11)$$

con  $A = 5.12 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 0.25 \text{ cm}^{-1}$  para CH<sub>3</sub>I, y  $Q(T)$  es la función de partición rotacional que tiene la forma

$$Q(T) = 1.02704 \sqrt{\frac{T^3}{B^2 A}} \quad (2.12)$$



siendo  $T$  la temperatura rotacional y, por tanto, el único parámetro ajustable en la determinación de la distribución rotacional de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

· De igual modo, suponiendo una temperatura rotacional como parámetro ajustable para el  $\text{CH}_3(\nu=0)$  se puede calcular su distribución rotacional según la ecuación (2.10), pero adicionando un término  $G_K$  a dicha ecuación para garantizar la razón *orto:para* ( $K=0, 3, 6\dots; K=1, 2, 4\dots$ ) [16], de modo que  $G_K = 2, 2, 4, 2, 2, 4\dots$  para  $K=1, 2, 3, 4\dots$ , respectivamente. Para  $\text{CH}_3$ , los parámetros  $A$  y  $B$  de la ecuación (2.11) son  $A = 4.79 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 9.58 \text{ cm}^{-1}$ .

· La energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  formado en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  a 267.3 nm en el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  puede calcularse suponiendo que todos los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  son producidos con la misma distribución rotacional, mediante

$$E_T[\text{CH}_3(\nu=0)] = \frac{m_1}{m_{\text{CH}_3\text{I}}} [E_{\text{disp}} - E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3} + E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}] \quad (2.13)$$

donde  $E_{\text{disp}}$  es la energía disponible del  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  sin tener en cuenta la energía rotacional interna de  $\text{CH}_3(\nu=0)$ ;  $E_{\text{disp}} = h\nu - D_0 - E_{\text{SO}}$  siendo  $h\nu$  la energía de un fotón de fotólisis (4.64 eV),  $D_0$  la energía de disociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $2.41 \pm 0.03$  eV) y  $E_{\text{SO}}$  la energía del desdoblamiento espín-órbita del yodo (0.943 eV).  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}$  y  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}$  son las energías rotacionales para  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_3\text{I}$ , respectivamente. Así, para cada par de valores de  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}$  y  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}$  se obtendrá una energía cinética en el centro de masas (CM) diferente.

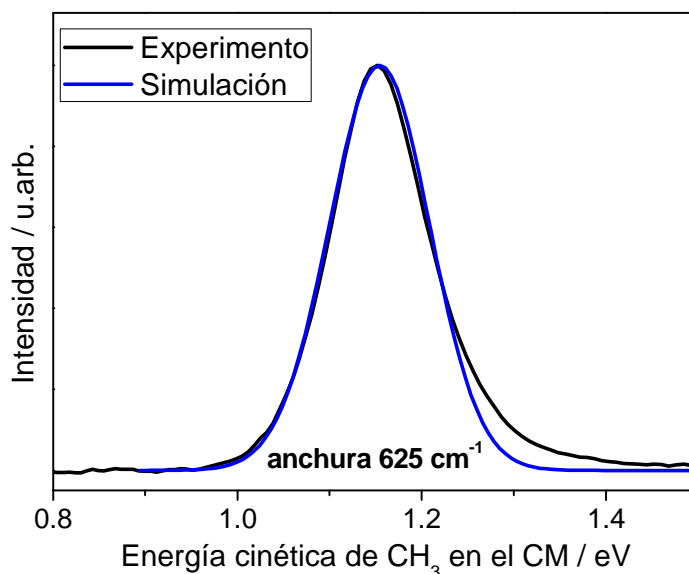
La aplicación de la ecuación (2.10) para  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{CH}_3$  dará lugar a un histograma de poblaciones en función de la energía cinética de  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el CM, dada por la ecuación (2.13).

La determinación de la resolución intrínseca del equipo de cartografía de velocidades se determina aplicando a cada línea del histograma una cierta anchura, que viene dada por una función gaussiana cuya amplitud corresponde a la población rotacional de la correspondiente línea del histograma y cuya anchura a media altura (FWHM) en energía cinética es la función instrumental, común para todas las líneas, y por tanto, la resolución experimental del equipo. Este valor de FWHM de la función gaussiana es un parámetro ajustable.

El resultado de la simulación final, dejando en dicha simulación como parámetros ajustables las temperaturas rotacionales de Boltzmann de  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{CH}_3$  y la función experimental, es la suma de todas las líneas del histograma ensanchadas por dicha función experimental que es directamente comparable con la curva de energía cinética en el CM

experimental obtenida para  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  en el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ .

El resultado de ésta simulación, comparado con la curva experimental se muestra en la Figura 2.29. El mejor ajuste a la curva experimental se ha obtenido usando los siguientes parámetros:  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}=20\pm10$  K,  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}=200\pm50$  K y función instrumental gaussiana de FWHM  $625\text{ cm}^{-1}$ ; esto es,  $0.078\text{ eV}$ .



**Figura 2.29.** Distribución de energía cinética en el centro de masas para  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a  $267.3\text{ nm}$ . La curva negra corresponde a la distribución experimental mientras que la azul es la simulación (véase texto) para una función instrumental de anchura  $625\text{ cm}^{-1} = 78\text{ meV}$ .

Los valores de las temperaturas rotacionales encontrados son muy similares a los obtenidos con anterioridad [16]. Sin embargo, la función experimental es superior a la encontrada en trabajos previos con láseres de nanosegundos (por ejemplo, es de  $200\text{ cm}^{-1}$  en la Ref. [6]), debido principalmente a la utilización en el presente caso de pulsos láser de femtosegundos.

Los resultados obtenidos en la simulación de la distribución de energía cinética de  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en este apartado llevan a la obtención de temperaturas rotacionales de  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}=20\pm10$  K,  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}=200\pm50$  K, que no han sido tenidas en cuenta en la calibración de la máquina de cartografía.

Para una temperatura rotacional de  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}=20\pm10$  K la energía rotacional de  $\text{CH}_3\text{I}$  según las ecuaciones (2.8) y (2.9) es de  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}}=0.002\text{ eV}$ , mientras que para  $T_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}=200\pm50$  K, la energía rotacional de  $\text{CH}_3(\nu=0)$  es de  $E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3}=0.015\text{ eV}$ . Así, la contribución rotacional total a la ecuación (2.11) será de  $E_{\text{rot}}^{\text{Total}} = -E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3} + E_{\text{rot}}^{\text{CH}_3\text{I}} = -0.015\text{ eV} + 0.002\text{ eV} =$

-0.013 eV. Teniendo en cuenta que la función experimental (0.078 eV) es sustancialmente mayor, la suposición realizada para el calibrado de la máquina de cartografía de que  $T_{rot}^{CH_3I} = T_{rot}^{CH_3} = 0$  K es aceptable.

### 2.2.5. Sincronización del experimento y adquisición de datos

Un experimento de fotodisociación molecular con cartografía de velocidades con imágenes de iones con pulsos láser de femtosegundos requiere que los diferentes dispositivos (haz molecular, láser de bombeo, láser de sonda, sistema de detección) estén sincronizados, pudiéndose además establecer retrasos temporales adecuados entre ellos. La Figura 2.30 muestra un esquema de los distintos módulos utilizados en estos experimentos: fuentes de alto voltaje y controladores, así como las conexiones que se establecen entre ellos y los dispositivos experimentales, válvula pulsada, lentes electrostáticas, detector y adquisición de datos, la cual consta de un osciloscopio digital\* para la adquisición de la señal y un ordenador personal con el software DaVis 6.2 para la adquisición y almacenamiento de las imágenes.

El disparo principal del experimento (*master trigger*) lo proporciona el amplificador regenerativo del sistema láser a 1 kHz de frecuencia de repetición, a través de pulsos TTL sincronizados con la salida de la radiación láser. Respecto a ellos, es necesario controlar dos tiempos de retraso electrónicamente: el retraso de los pulsos de gas de la válvula piezoeléctrica para la formación del haz molecular y el de la puerta temporal (*gating*) aplicado al MCP.

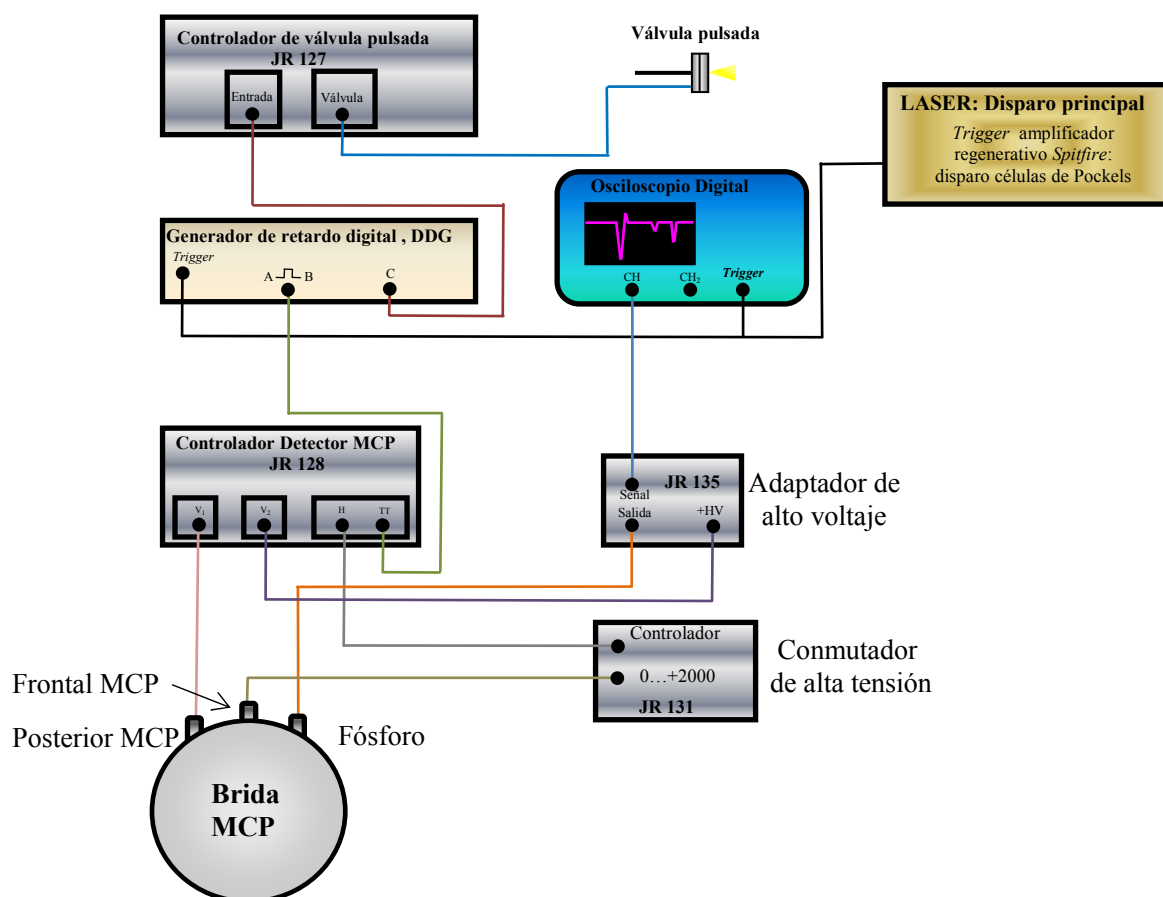
La sincronización se realiza mediante un dispositivo generador de señales de retardo digital (DDG del inglés, *Digital Delay Generator*)†. Este DDG se dispara por medio de la señal de disparo de las células de Pockels del amplificador regenerativo *Spitfire*, procedente de la electrónica de control de éste‡, que se genera a la frecuencia de repetición de 1 kHz. Tomando este pulso como origen de tiempos  $T$ , el DDG genera tres pulsos retrasados con respecto a  $T$  que denominaremos A, B y C.

---

\* LeCroy Waverunner 64Xi 600MHz, 10GS/s

† Stanford Research Systems. Mod. DG 535

‡ Positive Light SDG II



**Figura 2.30.** Esquema general de las conexiones entre los diferentes módulos empleados en la sincronización del experimento de cartografía de velocidades con imágenes de iones con pulsos láser de femtosegundos.

Los pulsos A y B se utilizan combinados de forma  $A \cap B$  para controlar tanto la posición como la anchura de la puerta temporal (*gating*) del MCP. Los valores para estos retrasos son del orden de:  $A = T + (1-20 \mu s)$  y  $B = A + (100-200 ns)$ ; esto significa que los pulsos de *gating* para el MCP comienzan entre  $1 \mu s$  y  $20 \mu s$  después de  $T$  (tiempos típicos del vuelo de los iones), con una duración de entre 100 y 200 ns. La posición temporal inicial del *gating* (canal A), se elegirá en función del ión que se desee estudiar para llevar a cabo la detección selectiva de los iones, tal y como se explicó en la Sección 2.2.1 de este Capítulo. Por ejemplo, para los voltajes típicos de extracción,  $A = T + 2.7 \mu s$  selecciona los iones  $CH_3^+$ . Este pulso  $A \cap B$  es enviado desde el DDG al módulo controlador del MCP, el cual dispara la puerta temporal del detector MCP enviando al conmutador de alta tensión un pulso de disparo y un pulso de alto voltaje (900 V) cuya anchura temporal se controla con el canal B y comienza al tiempo seleccionado en el canal A. Este módulo controlador del MCP permite además aplicar un voltaje  $V_1$ , como se aprecia en la Figura 2.30, a la placa posterior del detector MCP (1800 V) y a la pantalla de

fósforo ( $V_2 = 0\text{-}3.5\text{kV}$ , valores típicos de  $V_2 = 3450\text{ V}$ ) a través del módulo adaptador de alto voltaje (HV), que a su vez permite medir la señal de iones en el osciloscopio digital simplemente midiendo la carga que le llega a la pantalla de fósforo desde el MCP.

El pulso C genera el tiempo de retraso entre los pulsos del láser y los pulsos de gas producidos por la válvula piezoeléctrica, de tal manera que el pulso láser intercepte al haz molecular pulsado en la zona deseada según sean los requerimientos experimentales. El retraso observado entre la aplicación del voltaje a la válvula piezoeléctrica y la llegada de dicho pulso de gas a la zona de interacción ( $\approx 200\text{ }\mu\text{s}$ ) hace imposible la sincronización con el mismo disparo del láser. Por tanto, se ha utilizado un disparo del láser para preparar el disparo de la válvula de manera que coincida el pulso de gas con el siguiente disparo del láser. Así, los valores típicos de los retrasos del canal C del DDG empleados para disparar la válvula son de  $C = T + 730\text{ ms}$ , para aperturas típicas de la válvula de  $45\text{ }\mu\text{s}$ ; es decir, valores de retraso cercanos a  $1\text{ ms}$ , que es el intervalo entre dos pulsos láser a la frecuencia de repetición de  $1\text{ kHz}$ .

Entendiendo el pulso de gas aproximadamente como un pulso TTL cuya anchura es similar a la del pulso eléctrico aplicado al elemento piezoeléctrico, como se mencionó en la Sección 2.2.1, los pulsos láser pueden incidir sobre el pulso de gas justo en la zona inicial, zona caliente del haz molecular, o en el final de la meseta del pulso de gas, zona fría del haz molecular.

Un experimento típico de fotodisociación molecular en tiempo real con pulsos láser de femtosegundos consiste en la monitorización de los fragmentos del proceso de fotodisociación en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Por tanto, en los experimentos de este trabajo, donde se ha empleado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, para cada tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (bombeo) y ionización (sonda), se miden imágenes de iones de un determinado fragmento, como  $\text{CH}_3$  o  $\text{I/I}^*$ . Para adquirir estas imágenes se utiliza la cámara CCD manteniendo el obturador de la misma abierto durante un cierto tiempo ajustable, que dependerá del nivel de señal disponible, de modo que se obtenga una buena relación señal/ruido y se evite la saturación; típicamente se utilizan tiempos de apertura entre  $10$  y  $30\text{ s}$  por imagen, correspondientes a entre  $10000$  y  $30000$  disparos del láser. Se utiliza el modo de adquisición de suma de imágenes, disponible en el software de control de la cámara CCD suministrado por el fabricante (DaVis 6.2).

La adquisición de las imágenes en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y sonda se ha automatizado con el fin de poder adquirir un número  $n$  de imágenes, cada una de ellas a un retraso fijo de  $\tau$  femtosegundos entre los pulsos láser de bombeo y sonda, que corresponderán a una determinada posición del motor paso a paso

que controla la plataforma lineal de la línea de retardo óptico. La sincronización necesaria entre el movimiento de la línea de retardo y la adquisición de las imágenes está controlada mediante un programa en lenguaje Labview, que controla el movimiento del motor paso a paso de la línea de retardo óptica y la adquisición y almacenamiento de las imágenes. El movimiento del motor paso a paso de la línea de retardo se realiza bajo programación Labview, como ya se mencionó en la Sección 2.1.6 de este capítulo; sin embargo, dado que la cámara de adquisición de imágenes CCD trabaja exclusivamente con el software suministrado por el fabricante (DaVis 6.2) y que no están disponibles los controladores (del inglés, *drivers*) de esta cámara para trabajar con ella en entorno Labview, se ha utilizado un *script* de *Windows Script Hosting* integrado en el programa Labview, que controla todo el proceso. El *script* trabaja bajo DOS y consiste en un conjunto de líneas de programa que controlan la ejecución secuencial del software de la cámara CCD. El programa Labview controla, por tanto, la línea de retardo óptica, el *script* y el osciloscopio si fuese necesario.

Todos los programas de entorno Labview utilizados en la adquisición de datos han sido desarrollados por el Dr. Jesús González Izquierdo [6].

## 2.3. Bibliografía

1. P. Schwendimann, *Phys. Rev. A*, **37**, 3018 (1988).
2. R. Paschotta, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 2008. XII. Ed: Wiley-VCH. Zurich, Suiza.
3. P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 125 (1986).
4. R. Mellish, N. P. Barry, S. C. W. Hyde, R. Jones, P. M. W. French, J. R. Taylor, C. J. van der Poel, A. Valster, *Opt. Lett.*, **20**, 2312 (1995).
5. D. Stricklanda, G. Mourou, *Opt. Commun.*, **56**, 219 (1985).
6. Jesús González Izquierdo. *Fotodisociación molecular con pulsos láser de nanosegundos y femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2007).
7. M. L. Lipciuc, A. J. van den Brom, L. Dinu, M. H. M. Janssen, *Rev. Sci. Instr.*, **76**, 123103 (2005).
8. A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *Rev. Sci. Instr.*, **68**, 3477 (1997).
9. C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, T. N. Kitsopoulos, *Rev. Sci. Instrum.*, **72**, 3848 (2001).
10. R. O. Loo, H.-P. Haerri, G.E. Hall, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4222 (1989).
11. A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998).
12. D. W. Chandler, J. W. Thoman Jr., M. H. M. Janssen, D. H. Parker, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 151 (1989).
13. W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, D. H. Parker, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4893 (1990).
14. M. L. Lipciuc, J. B. Buijs, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 219 (2006).
15. F. Aguirre, S.T. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **118**, 6318 (1999).
16. A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **110**, 832 (1999).
17. A. B. Callear, D. R. Dickson, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1987 (1970).

---



# CAPÍTULO 3

Fotodisociación  
en tiempo real  
de CH<sub>3</sub>I



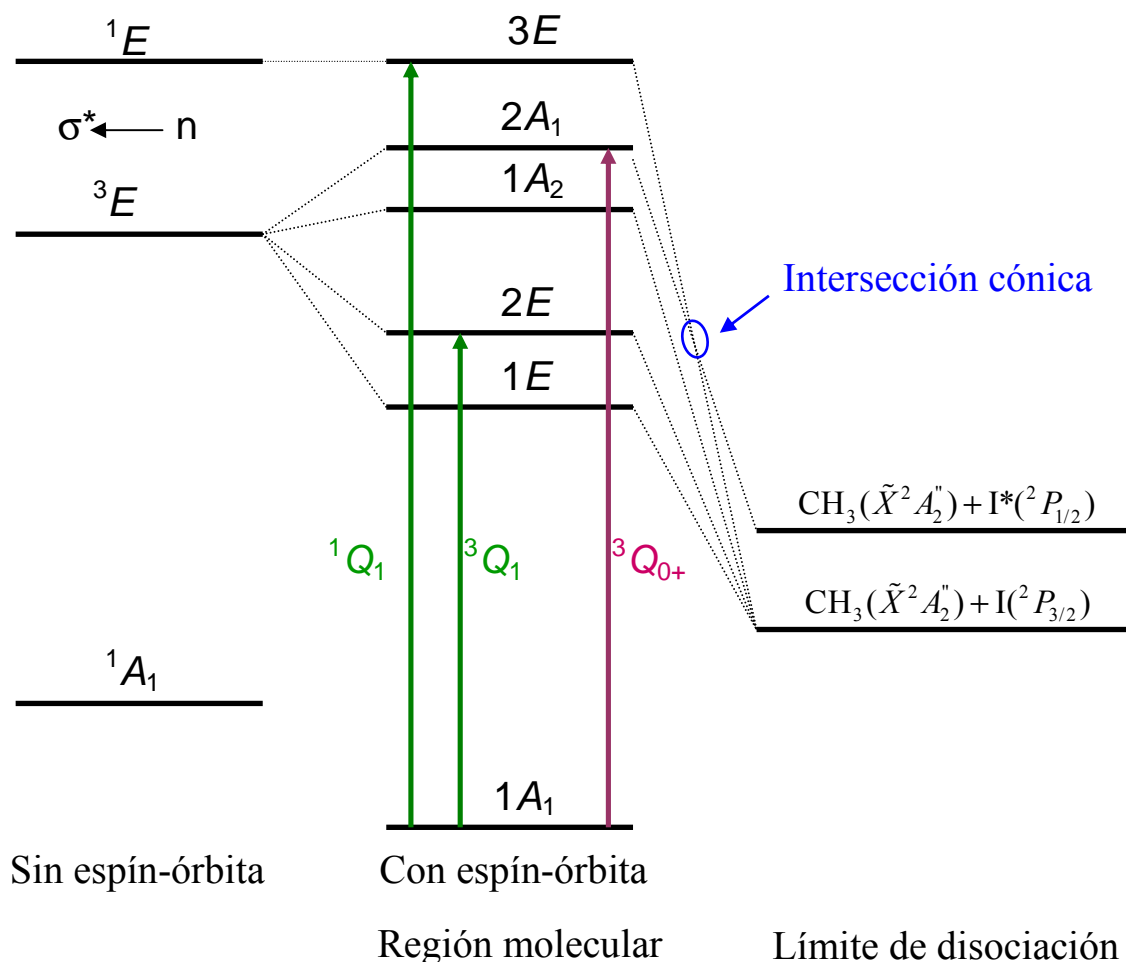
## 3.1. Introducción

La molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  ha sido considerada desde hace décadas como un prototipo en estudios de procesos de fotodisociación de moléculas poliatómicas, ya que presenta un número relativamente bajo de átomos y su fotodisociación es aparentemente sencilla. Esta molécula se ha convertido, por tanto, en un punto de referencia cuando experimento y teoría han querido ser evaluados.

Los estudios de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  se remontan a 1964, con el descubrimiento del primer láser químico de yodo por Kasper y Pimentel [1], donde la emisión láser a 1.3  $\mu\text{m}$  corresponde a la transición  $^2P_{3/2} \leftarrow ^2P_{1/2}$  del yodo atómico. En este láser, la inversión de población necesaria para la emisión de luz se logró por primera vez a través de una reacción de fotodisociación. Desde entonces, se han ido sucediendo a lo largo del tiempo los estudios tanto experimentales como teóricos sobre la fotodisociación de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , dejando hasta la fecha un amplio conocimiento acerca de, por ejemplo, los mecanismos de redistribución de la energía interna para la formación de productos, los cruces entre las superficies de energía potencial involucradas o la naturaleza de las transiciones. La literatura más relevante sobre trabajos experimentales se recoge en las Refs. [1-53]; en las Refs. [54-82] se recogen los trabajos teóricos de mayor trascendencia.

La banda *A* del  $\text{CH}_3\text{I}$  es un continuo de absorción sin estructura localizado en la región del UV entre 220 nm y 350 nm, cuyo máximo se encuentra en torno a 260 nm. Es la primera banda de absorción y nace de una transición  $\sigma^* \leftarrow n$  localizada sobre el enlace C-I, donde un electrón no enlazante *p* del yodo es promocionado al orbital molecular antienlazante disponible de más baja energía. La configuración electrónica final da origen a dos estados electrónicos en el límite del acoplamiento espín-órbita débil:  $^3E$  y  $^1E$ . Sin embargo, debido al fuerte acoplamiento espín-órbita, en realidad la configuración electrónica de  $\text{CH}_3\text{I}$  da lugar a cinco estados: *E*, *E*, *A*<sub>1</sub>, *A*<sub>1</sub> y *E* para  $\Omega=2, 1, 0^+, 0^-$  y 1, respectivamente [6]; o designado en notación de Mulliken [83]:  $^3Q_2$ ,  $^3Q_1$ ,  $^3Q_{0+}$ ,  $^3Q_{0-}$  y  $^1Q_1$ . La Figura 3.1 muestra un diagrama esquemático de estos estados.

Como puede verse en la Figura 3.1, únicamente el estado  $^3Q_{0+}$  correlaciona con la formación de  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , mientras que el resto de estados lo hacen con la formación de  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}(^2P_{3/2})$ ; debe existir por tanto un cruce no adiabático entre los estados  $E(^1Q_1)$  y  $A_1(^3Q_{0+})$ , como se indica en la Figura 3.1 en color azul. De los cinco estados definidos anteriormente en notación de Mulliken, sólo tres de ellos son accesibles por transiciones permitidas por dipolo: una paralela,  $^3Q_{0+}$  (a partir de ahora nos referiremos a este estado como  $^3Q_0$ ), mayoritaria, y dos perpendiculares,  $^1Q_1$  y  $^3Q_1$ , minoritarias, que contribuyen con menos del 2% a la absorción total.

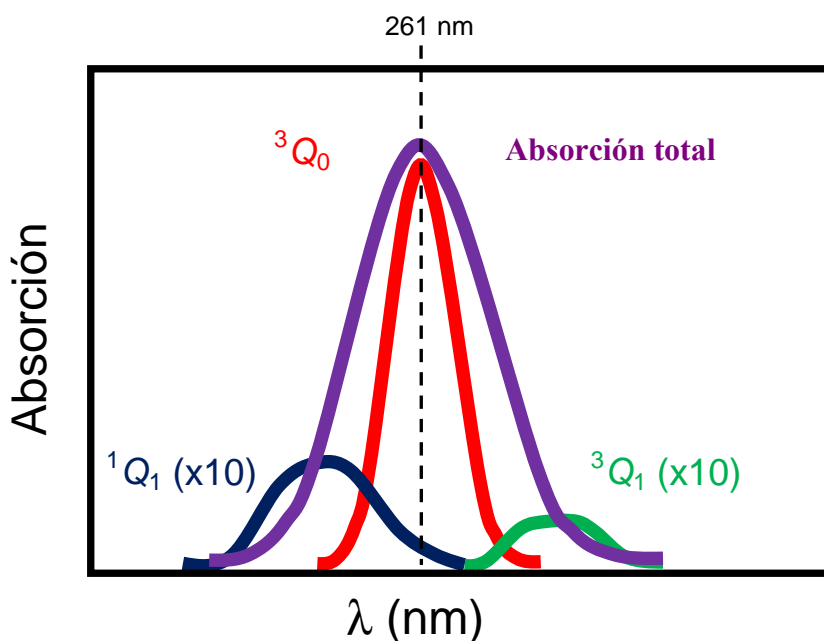


**Figura 3.1.** Diagrama de correlación (no a escala) de los estados de la banda A de CH<sub>3</sub>I con simetría  $C_{3v}$  con y sin acoplamiento espín-órbita, junto con los estados del límite de disociación. Las flechas indican las transiciones permitidas por dipolo (flecha violeta: transición paralela; flechas verdes: transiciones perpendiculares). Figura adaptada de la Ref. [76].

La Figura 3.2 muestra de manera esquemática el espectro de absorción de CH<sub>3</sub>I descompuesto en las curvas de absorción de estos tres estados. Este resultado fue obtenido por primera vez por Gedanken y Rowe [4], y también más adelante por Hunter *et al.* [6] y Kim *et al.* [41] por distintos métodos, pero corroborando los primeros resultados y situando el máximo de absorción en 261 nm. Los cálculos *ab initio* han ido refinando con el tiempo la descripción de los estados excitados pertenecientes a la banda A (véase la Ref. [81]).

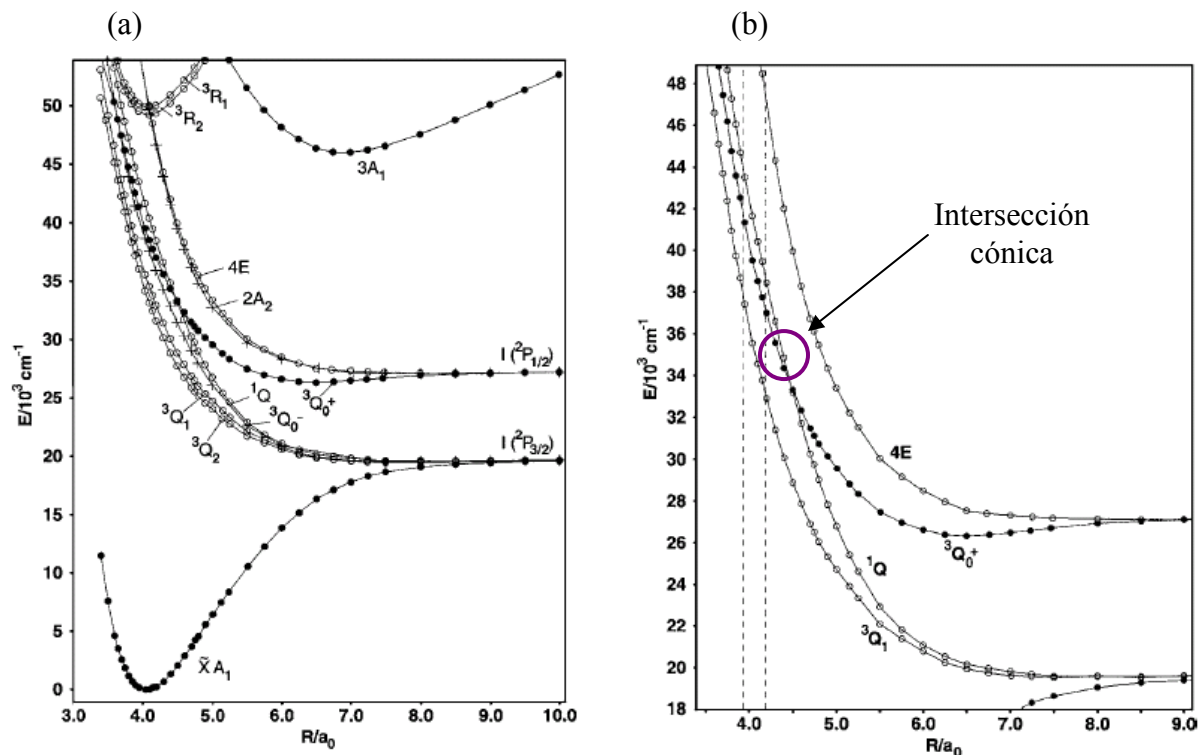
La Figura 3.3 muestra un diagrama de las superficies de energía potencial de la banda A en la coordenada R-I ( $R \equiv \text{CH}_3$ ), tomado de la Ref. [81]. Como se ve en este diagrama, el estado  $^3Q_0$  correlaciona adiabáticamente con la formación de  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Las observaciones experimentales realizadas por varios autores

en el pasado [25,26,30,45] indican la formación de  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}(^2P_{3/2})$  como producto de la reacción de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 266 nm con un rendimiento significativo. Existió durante un tiempo cierta controversia respecto a la participación relativa de la transición al estado  $^1Q_1$  en la absorción, aunque ahora se sabe que este producto se forma mayoritariamente de forma no adiabática a través de la intersección cónica existente entre los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ .



**Figura 3.2.** Representación del espectro de absorción experimental y descomposición espectral correspondiente a los tres estados que contribuyen a la absorción:  $^3Q_0$ ,  $^1Q_1$  y  $^3Q_1$ . Las curvas correspondientes a los estados  $^1Q_1$  y  $^3Q_1$  aparecen magnificadas un factor 10, ya que su contribución a la absorción total es inferior al 2%. Adaptado de la Ref.[45].

La transición no adiabática se encuentra fuera, aunque próxima, de la región Franck-Condon [31,81], como se ve en la Figura 3.3. Estudios teóricos [71,76] han indicado que existe una ligera torsión (<5%) del enlace  $\text{H}_3\text{C-I}$  durante la disociación, rompiendo ligeramente la simetría  $C_{3v}$  del  $\text{CH}_3\text{I}$ , lo cual posibilita el cruce entre las curvas  $^3Q_0 \rightarrow ^1Q_1$ . La geometría  $C_{3v}$  (correspondiente a geometría lineal en una molécula triatómica) evita las interacciones entre los estados  $3E (^3Q_{0+})$  y  $2A_1(^1Q_1)$  debido a restricciones geométricas. Por tanto, el cruce no adiabático entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  será sólo posible cuando se impliquen en el proceso estados vibracionales que distorsionen la geometría  $C_{3v}$ .



**Figura 3.3.** (a) Superficies de energía potencial calculadas en la Ref. [81] a lo largo de la coordenada de reacción (distancia de enlace  $R$ -I) para los estados de baja energía del CH<sub>3</sub>I. (b) Ampliación de los estados ópticamente activos de la banda A. Las líneas verticales discontinuas indican la región Franck-Condon. Tomado de la Ref. [81].

Como se ha indicado anteriormente, la transición  $X \rightarrow {}^3Q_0$  es paralela, lo cual implica que los dipolos de la transición se encuentran en la dirección del enlace C-I y, por tanto, aquellas moléculas con el eje de enlace paralelo al campo eléctrico del haz láser linealmente polarizado serán mayoritariamente excitadas y disociadas a lo largo de la dirección de polarización. El comportamiento angular de una fotodisociación se ve reflejado en la distribución angular de los fragmentos formados, pudiendo caracterizarse por medio del parámetro de anisotropía  $\beta$ , como ya se vio en el Capítulo 1 de este trabajo. Los valores límite del parámetro de anisotropía son  $\beta = -1$  y  $\beta = 2$ , para transiciones puramente perpendiculares o puramente paralelas, respectivamente. La fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en el estado  ${}^3Q_0$ , que correlaciona con  $I^*({}^2P_{1/2})$ , está caracterizada por valores de  $\beta \approx 2$ . Como se verá a lo largo de este Capítulo, y ha sido descrito con anterioridad [26,45], los valores observados del parámetro de anisotropía para la formación de  $I({}^2P_{3/2})$  son también cercanos a  $\beta \approx 2$ , aunque inferiores a los del estado  ${}^3Q_0$ . Dado que la transición al estado  ${}^1Q_1$  es perpendicular, esta observación indica que el  $I({}^2P_{3/2})$  observado proviene de la absorción al estado  ${}^3Q_0$ , seguido del paso a la superficie  ${}^1Q_1$  en el cruce no adiabático, aunque efectivamente la anisotropía observada en estos fragmentos podrían

poseer una mínima contribución perpendicular de los  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}(^2P_{3/2})$  que se forman mediante excitación directa al estado  $^1Q_1$ .

La energía cinética traslacional de los fragmentos formados en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  es prácticamente la totalidad de la energía disponible del sistema tras la absorción a la banda *A*, lo cual evidencia de nuevo el carácter impulsivo de la fotodisociación en esta banda. Los experimentos de tiempo de vuelo para medir las energías traslacionales de  $\text{I}$  y  $\text{CH}_3$  comenzaron hace más de 30 años [2,8,9,11,12,23-27], concluyéndose a lo largo del tiempo que aproximadamente el 90% de la energía disponible del sistema se transforma en energía cinética de los fragmentos; sin embargo, existe una cierta excitación vibracional, concentrada mayoritariamente en el modo de flexión simétrica o modo *paraguas* ( $\nu_2$ ) del fragmento  $\text{CH}_3$ . Atendiendo a los cambios en la geometría del fragmento  $\text{CH}_3$  durante la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$ , es predecible la excitación vibracional en el radical  $\text{CH}_3$  en el modo  $\nu_2$ . El  $\text{CH}_3$ , como producto final, es una molécula plana, mientras que en la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  se encuentra con geometría piramidal. Este cambio de geometría durante el proceso de ruptura del enlace  $\text{C}-\text{I}$ , ocurre rápidamente, lo que resulta en la excitación del modo normal de vibración tipo *paraguas* en el fragmento  $\text{CH}_3$ . Otros autores han observado también la existencia de excitación en el modo de tensión simétrica de enlace ( $\nu_1$ ) [19-22,46]. Chandler y colaboradores concluyeron que esta excitación en el modo  $\nu_1$  es mayoritaria en el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  [17,25].

Los experimentos más recientes de tiempo de vuelo de alta resolución publicados por Li *et al.* [53] han permitido determinar las poblaciones vibracionales del fragmento  $\text{CH}_3$  que se genera en la banda *A* a 266 nm, evidenciando no sólo la excitación en el modo *paraguas* ( $\nu_2$ ) en los canales que correlacionan con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y en el modo de tensión simétrica de enlace ( $\nu_1$ ), en el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , sino que además se ha observado que los radicales  $\text{CH}_3$  que se forman en este último canal aparecen vibracionalmente más calientes dándose incluso inversión de población, siendo el estado más poblado  $\nu_2=1$  (modo *paraguas* con un cuanto de excitación). Cálculos *ab initio* de la región Franck-Condon [75] muestran que ésta está próxima al paso de mínima energía en el estado  $^3Q_0$ , resultando en una excitación vibracional mínima en dicho estado. Sin embargo, en las proximidades de la intersección cónica este paso de mínima energía está desplazado para el estado  $^1Q_1$  con respecto al ángulo de flexión del modo *paraguas*, haciendo así que la población transferida del estado  $^3Q_0$  al estado  $^1Q_1$  sufra un cambio brusco de geometría que resulta en la excitación vibracional mayoritaria del modo  $\nu_2$  en el estado  $^1Q_1$  y, en general, resultando el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  más caliente vibracionalmente.

En los últimos 20 años se han realizado experimentos con espectroscopías REMPI [23,28,34,47] y Raman [13,16,31,42] que han demostrado que la rotación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el

eje de simetría  $C_3$  (número cuántico rotacional  $K$ ) se conserva en la molécula de CH<sub>3</sub> para la conservación del espín nuclear [46]. Durante el proceso de fotodisociación se da también una excitación en la rotación perpendicular al eje  $C_3$  (número cuántico rotacional  $N$ ). Houston y colaboradores [23] y Chandler y colaboradores [25] concluyeron que la rotación fundamental del radical CH<sub>3</sub> se daba en el eje perpendicular al eje  $C_3$  del fragmento. Estudios experimentales de la distribución rotacional del radical CH<sub>3</sub> [19,25,26,28,30,33,40] han indicado también una excitación rotacional más caliente del estado que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$  frente al canal que produce  $I(^2P_{1/2})$ . En general, estos resultados proporcionan temperaturas rotacionales en torno a 100-200 K para el canal  $CH_3+I(^2P_{1/2})$  y de 200-300 K para el canal  $CH_3+I(^2P_{3/2})$ . La conservación del número cuántico  $K$  implica una fuerte correlación vectorial ( $\mathbf{E}, \mathbf{v}, \mathbf{J}$ ), siendo  $\mathbf{E}$  la polarización del haz láser,  $\mathbf{v}$  el vector velocidad relativa y  $\mathbf{J}$  el momento angular de rotación del fragmento CH<sub>3</sub>; esta correlación se traduce en un alineamiento rotacional del radical CH<sub>3</sub> en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I, que afecta a la distribución angular medida y al parámetro  $\beta$  deducido de ésta [84].

El proceso de fotodisociación en el estado  $^3Q_0$  es rápido y axial, lo cual, en primer lugar, permite mantener la simetría  $C_{3v}$  durante los primeros estadios de la fotodisociación [71,75] y, en segundo lugar, la rápida conversión de CH<sub>3</sub>I a fragmentos CH<sub>3</sub> y I libres indica la elevada pendiente de caída de las superficies de energía potencial. Los estudios más antiguos en la dinámica de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda  $A$  realizados por Bersohn y colaboradores [3] estimaron un tiempo de fotodisociación de 70 fs. Más tarde, este tiempo fue confirmado por Zewail y colaboradores en medidas con resolución temporal, dando un tiempo de 125 fs, sin distinción entre los dos canales de fotodisociación [44].

La primera modelización teórica del CH<sub>3</sub>I se realizó hace más de 60 años [54] con el fin de intentar interpretar el espectro ultravioleta (UV) de esta molécula. En este modelo se supuso que el CH<sub>3</sub>I era una molécula pseudodiatómica (XI) y se consideraron dos curvas de energía potencial disociativas. El espectro experimental fue resuelto, proponiéndose para la “banda fuerte” la correlación con la formación de  $I(^2P_{1/2})$  y para la “banda débil” la correlación con la formación de  $I(^2P_{3/2})$ . A medida que los resultados experimentales evolucionaron en complejidad, el modelo pseudodiatómico no fue suficiente para explicarlos, hasta que en 1980 Bersohn y Shapiro propusieron el primer modelo pseudotriatómico [55], en el que posteriormente se han basado la mayoría de los cálculos dinámicos de esta molécula.

En los estudios teóricos basados en este primer modelo de Bersohn y Shapiro [55,56,58,60,61,66], el CH<sub>3</sub>I se supone una molécula pseudotriatómica (XCI), donde X es un pseudoátomo que representa a los tres átomos de H y está situado en el centro de masas



(CM) de los tres átomos de H a una distancia de enlace fija C–X en el eje  $C_{3v}$ . Este modelo se aplicó en combinación con dos superficies de energía potencial empíricas construidas para reproducir las propiedades conocidas experimentalmente del estado fundamental de la molécula y de la fotodisociación experimental a 266 nm. Los dos grados de libertad de este cálculo fueron el modo vibracional *paraguas* del  $CH_3$ , representado mediante una tensión del enlace C–X, omitiendo así completamente el posible movimiento de los átomos de H en dirección no paralela al eje  $C_{3v}$ , y la coordenada de disociación C–I, considerando una excitación directa al estado  $^3Q_0$  y despreciando el acoplamiento no adiabático con el estado  $^1Q_1$ . Estos cálculos dieron resultados comparables con los medidos experimentalmente hasta entonces [7,8]. Los primeros cálculos dinámicos de paquetes de onda [56] fueron propagados mediante ecuaciones clásicas del movimiento sobre la misma superficie de energía potencial empírica de  $^3Q_0$  aplicando paquetes de onda gaussianos semiclásicos.

Sin embargo, para describir los resultados experimentales con precisión era necesario incluir en la simulación la intersección cónica entre los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . Shapiro [62] introdujo por primera vez en un cálculo las dos superficies, su cruce no adiabático y su acoplamiento, parametrizándolos empíricamente para ajustar los datos experimentales conocidos. Este cálculo, aplicado también por otros autores [67], reprodujo con éxito resultados experimentales tales como las distribuciones vibracionales del  $CH_3$  o los rendimientos cuánticos de la reacción. Incluso para este modelo sencillo, no es de extrañar la buena concordancia teoría-experimento encontrada, ya que se sabe que la reacción de fotodisociación ocurre principalmente a lo largo de configuraciones colineales. El principal fallo de este modelo radica en la no predicción de excitación rotacional del fragmento  $CH_3$ . Tampoco se consideró el modo de flexión  $H_3-C-I$  ( $\nu_6$ ), importante en transiciones no adiabáticas. Como se ha mencionado en párrafos anteriores, Amatatsu *et al.* [71,76] indicaron la posibilidad de una ligera torsión (<5%) del enlace  $H_3C-I$  durante la disociación, lo que rompe ligeramente la simetría  $C_{3v}$  del  $CH_3I$ . Guo [74] demostró la importancia de considerar el modo de flexión  $\nu_6$  en los cálculos para explicar los resultados experimentales en la excitación rotacional y aspectos electrónicos en la dinámica de disociación.

Un gran avance en los cálculos de la dinámica de fotodisociación de  $CH_3I$  se consiguió con la aparición de superficies de energía potencial *ab initio* [64,65,71,76,77], mucho más precisas que las empíricas utilizadas hasta entonces. Las superficies calculadas por Amatatsu *et al.*, en una primera fase en seis dimensiones (6D) [71], fueron utilizadas por Guo [74] para la realización de cálculos de paquetes de onda en 3D, donde se utilizó el modelo de molécula pseudotriatómica (XCI), como se había descrito con anterioridad, pero que permitía la flexión del enlace X–C–I. Este modelo aproximaba el modo vibracional de *paraguas* y la flexión angular. El espectro UV calculado por Guo estaba

desplazado hacia el azul en  $\approx 3000\text{ cm}^{-1}$  y era más ancho que el obtenido experimentalmente. Sin embargo, se encontró una buena concordancia con la distribución vibracional experimental del CH<sub>3</sub> que correlaciona con  $I^*(^2P_{1/2})$  a una longitud de onda de excitación de 248 nm, así como para este mismo canal en CD<sub>3</sub>I. Estas superficies 6D fueron utilizadas más tarde por Hammerich *et al.* [75] en un cálculo ambicioso realizado con el método de Hartree multiconfiguracional dependiente del tiempo, incluyendo un total de cinco dimensiones (5D), confirmándose el desplazamiento hacia el azul y la mayor anchura de los espectros UV obtenidos por Guo.

Las superficies de energía potencia 6D fueron mejoradas por Amatatsu y colaboradores para obtener superficies de nueve dimensiones (9D) [76], incluyendo, en este último caso las tensiones de los enlaces C-H. Estos mismos autores emplearon las superficies calculadas en cálculos dinámicos de trayectorias clásicas. Estas superficies 9D fueron mejoradas posteriormente por Xie *et al.* [77], empleando mejores bases y un mejor tratamiento del acoplamiento espín-órbita en los cálculos *ab initio*, con el fin de lograr un mejor acuerdo con el espectro de absorción experimental, se realizaron nuevos cálculos de paquetes de onda 3D estudiando el efecto de la excitación vibracional de la molécula de partida. Es esta versión mejorada de las superficies de energía potencial la que se ha utilizado en los cálculos de paquetes de onda que se presentan en este Capítulo, realizados por el Dr. Alberto García-Vela del Instituto de Física Fundamental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid.

Los primeros experimentos de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I con resolución temporal de femtosegundos fueron llevados a cabo por Zewail y colaboradores en 1993 [35]. En estos experimentos se empleó un haz molecular aplicando pulsos láser de femtosegundos en un proceso de bombeo y sonda con detección de iones por espectrometría de masas por tiempo de vuelo. El láser de bombeo estaba centrado en la zona de 275-310 nm, esto es, la banda A del CH<sub>3</sub>I, y el láser de sonda a 620 nm. En este caso, no se observó la dinámica de la banda A, sino la dinámica de estados Rydberg superiores,  $6p\ ^2E_{1/2}$  y  $7p\ ^2E_{3/2}$ , a los cuales se accede por absorción de dos fotones del láser de bombeo. La técnica de detección utilizada en este caso no permitió observar la dinámica de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A, a pesar de estar el láser de bombeo sintonizado en la zona de máxima absorción de la banda A.

En 1993 Zewail y colaboradores desarrollaron la técnica denominada fs-KETOF, del inglés, *Femtosecond Kinetic Energy Time-Of-Flight* [85], con la cual se consiguió medir la dinámica de los productos finales y de las especies transitorias en un solo experimento, resolviendo las distribuciones de energía cinética de un fragmento dado en función del tiempo de retraso de los pulsos láser de bombeo y sonda y usando una única longitud de onda para el láser de sonda. Con esta técnica, en 1996, Zhong y Zewail

midieron la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 227 nm en la banda  $A$ , utilizando en este caso la detección selectiva de los fragmentos neutros  $\text{I}(^2P_{3/2})/\text{I}^*(^2P_{1/2})$  mediante ionización resonante REMPI (2+1) a 304.5 nm. De este modo, estos autores midieron un tiempo de fotodisociación de 125 fs, sin poder hacer distinción entre los dos canales de fotodisociación [43,44].

Desde que naciera la Femtoquímica a finales de los años 1980, se han venido aplicando técnicas que permitan, para dinámicas ultrarrápidas, estudiar no sólo la dinámica de los productos finales de reacción sino también la de las especies transitorias de dichas reacciones químicas, como la fluorescencia inducida por láser (LIF, del inglés *Laser Induced Fluorescence*) o la espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés, *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*). Esta última, en combinación con la ionización multifotónica (resonante, REMPI, o no resonante, MPI) presenta varias ventajas frente a otras técnicas, como la mencionada LIF. La ventaja fundamental es la posibilidad de identificación directa de cada una de las especies de la reacción, tanto reactivos como productos, como posibles agregados, al ser una técnica sensible a la masa de las especies, mientras que con técnicas como LIF no siempre es posible identificar de forma certera el cromóforo emisor de la fluorescencia.

Por otro lado, la utilización de láseres de femtosegundos ha traído consigo ciertas dificultades experimentales. En primer lugar, los pulsos láser ultracortos favorecen las absorciones de múltiples fotones, lo cual abre multitud de canales de reacción multifotónicos que conducen, en la mayoría de los casos, a procesos de ionización disociativa competitivos con el canal neutro sujeto a estudio; esto debe sumarse al bajo rendimiento que tienen normalmente estos canales neutros frente a los iónicos, si las intensidades de los pulsos láser empleados son altas. En segundo lugar, los sistemas láser de femtosegundos tienen dos problemas inherentes, como son las anchuras de banda de los pulsos ultracortos y, hasta muy recientemente, la baja posibilidad de sintonización en un rango amplio de longitudes de onda; estos problemas, han impedido que se puedan encontrar longitudes de onda resonantes con facilidad para ciertas moléculas, y cuando se encuentran no siempre es posible seleccionar una única transición.

En cuanto a la detección, recientemente la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones ha demostrado ser una técnica muy potente cuando se combina con pulsos láser de femtosegundos para estudiar la dinámica en tiempo real de sistemas complejos [86-90], incluyendo el uso de espectroscopía fotoelectrónica [86,91] y técnicas de coincidencia fotoión-fotoelectrón [86,91-93]. La técnica de imágenes de iones fue aplicada por primera vez por Chandler y Houston [17] a  $\text{CH}_3\text{I}$  con pulsos láseres de nanosegundos. Posteriormente, la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  ha sido estudiada

exhaustivamente mediante la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones y pulsos láser de nanosegundos por Eppink y Parker [45,46].

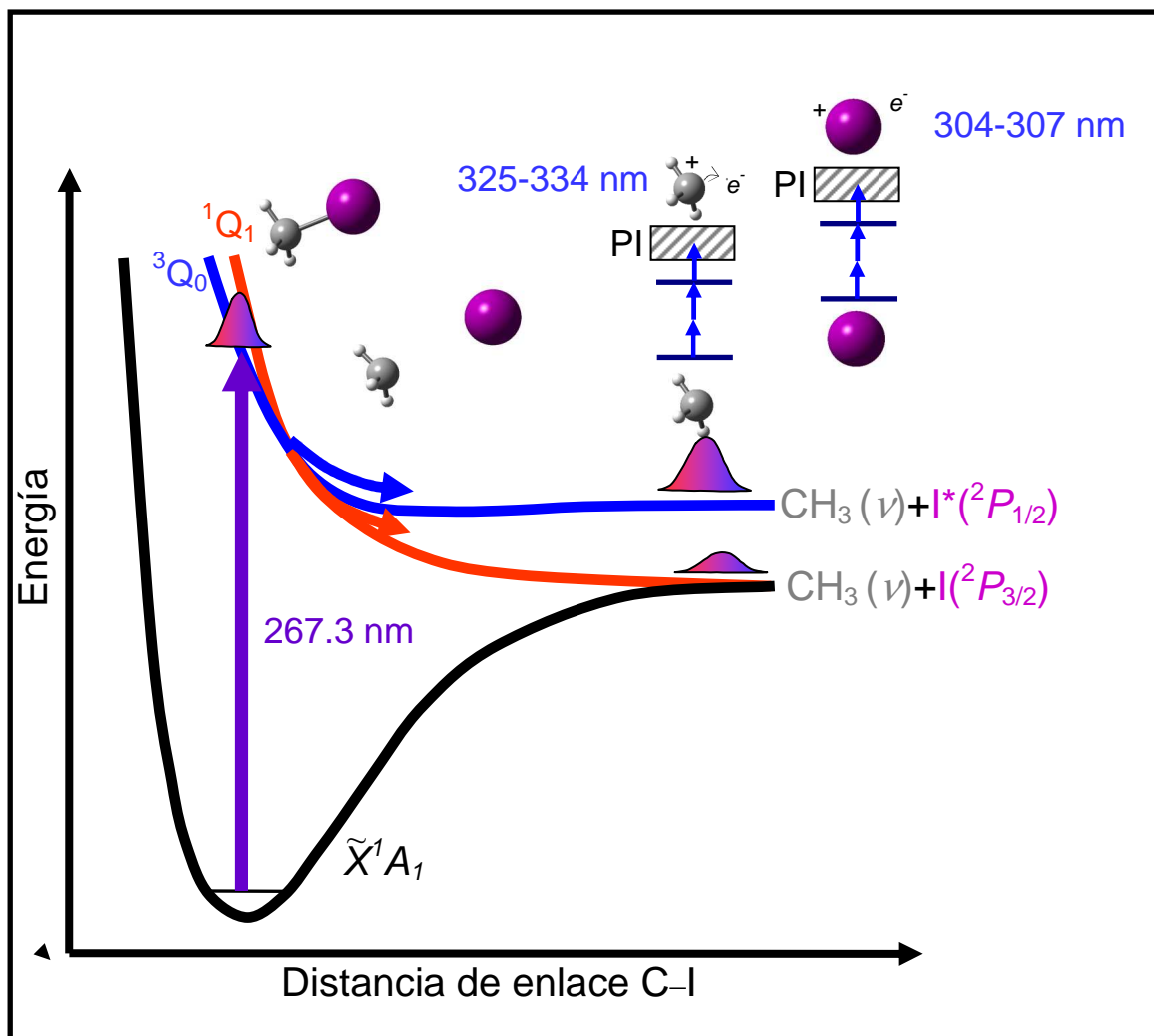
En este trabajo de Tesis Doctoral se ha estudiado la dinámica de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* en la escala temporal de los femtosegundos, a través de distintos canales de reacción, mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones combinada con pulsos láser de femtosegundos de sonda sintonizados a las longitudes de onda adecuadas. Para estos pulsos láser de sonda ha sido posible tener selectividad en la detección resonante de los diferentes productos de la fotodisociación y determinar sus tiempos de reacción o sintonizar una longitud de onda de sonda no resonante y poder estudiar así la dinámica de las especies transitorias (estado de transición) en la banda *A* desde la región de Franck-Condon hasta la formación de productos.

En general, la reacción de fotodisociación se inicia con la absorción de un fotón de 267.3 nm, como se indica en las Figuras 3.4 y 3.5. Tras formarse el paquete de ondas en la superficie de energía potencial <sup>3</sup>Q<sub>0</sub>, éste evoluciona hasta llegar a la intersección cónica con el estado <sup>1</sup>Q<sub>1</sub>, donde parte del paquete de ondas es transferido a dicho estado. El paquete de ondas que se propaga en la superficie <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> conduce a la formación de CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A_2''$ ) + I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), en distintos estados vibracionales del radical CH<sub>3</sub>, mientras que el paquete de ondas que se propaga en la superficie <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> conduce a la formación de CH<sub>3</sub>( $\tilde{X}^2A_2''$ ) + I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), también en distintos estados vibracionales del CH<sub>3</sub>.

En este trabajo, se ha aplicado en un primer grupo de experimentos un láser de sonda cuya longitud de onda se ha sintonizado a transiciones REMPI de las especies formadas en la fotodisociación (fragmento CH<sub>3</sub> en distintos estados vibracionales o fragmentos I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)), y en un segundo grupo, se ha utilizado una longitud de onda para el láser de sonda de 802 nm, de tal modo que la detección se realiza mediante ionización multifotónica no resonante (MPI). A continuación se describen brevemente ambos tipos de experimentos:

- **Experimentos con pulsos láser de sonda resonantes** (Figura 3.4). El principal objetivo de estos experimentos es la determinación de los tiempos de reacción en la escala de los femtosegundos de los diferentes canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en las proximidades del máximo de la banda *A* (267.3 nm), que finalizan en la formación de átomos de yodo en el estado fundamental, I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), y en el estado espín-órbita excitado, I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), junto con fragmentos CH<sub>3</sub> en su estado vibracional fundamental ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4=0,0,0,0$ ) o con excitación vibracional en el modo de tensión simétrica ( $\nu_1=1$ ) o de flexión simétrica tipo *paraguas* ( $\nu_2=1,2$ ). Con esta finalidad se han detectado de manera resonante por medio de esquemas REMPI (2+1), utilizando la sintonización adecuada en cada caso del láser de sonda, tanto

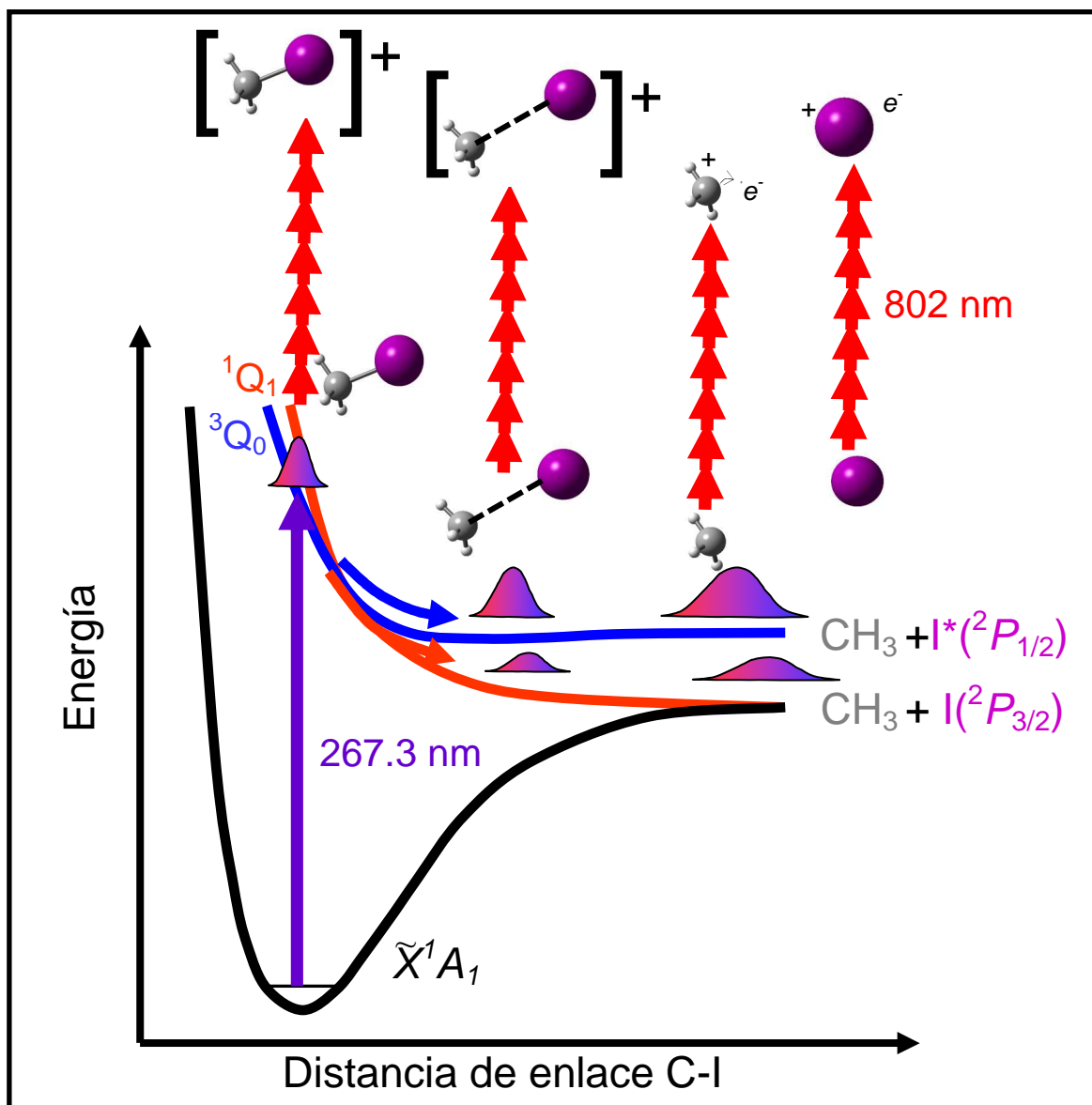
radicales  $\text{CH}_3$  en los diferentes estados vibracionales antes mencionados, como fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Los resultados experimentales han podido ser comparados con cálculos de paquetes de onda llevados a cabo en las superficies de energía potencial *ab initio* disponibles para el sistema, empleando el modelo de dimensionalidad reducida mencionado con anterioridad en esta Introducción. Estos cálculos han sido realizados por el Dr. Alberto García-Vela del Instituto de Física Fundamental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid. Parte de estos experimentos han sido publicados en las Referencias [51,94].



**Figura 3.4.** Representación esquemática de las curvas de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción C-I correspondientes a la reacción de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm. El pulso láser de bombeo prepara un paquete de ondas en la superficie de energía potencial  $^3Q_0$ , el cual evoluciona para dar  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ . En el cruce no adiabático con la superficie  $^1Q_1$ , parte del paquete de ondas pasa a esta superficie para dar  $\text{CH}_3(\tilde{X}^2A_2'') + \text{I}(^2P_{3/2})$ . La detección de los productos formados se realiza de forma resonante (REMPI).

• **Experimentos con pulsos láser de sonda no resonantes** (Figura 3.5). En estos experimentos el principal objetivo es el estudio de la dinámica de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* en tiempo real desde la región inicial de Franck-Condon hasta la formación de los productos finales, a lo largo de la coordenada de reacción C–I, detectando las especies transitorias por medio de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Para este estudio se han utilizado pulsos láser de sonda centrado a 802 nm. Empleando ionización multifotónica no resonante junto con la técnica de cartografía de velocidades, se ha conseguido seguir tanto la evolución de la energía cinética traslacional como la anisotropía espacial de los productos de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I, el radical CH<sub>3</sub>, sin distinción de estados vibracionales, y el átomo de I, sin distinción en la excitación espín-órbita, a lo largo de la coordenada de reacción. Estos experimentos se han aplicado, de igual modo, a la variante isotópica CD<sub>3</sub>I, y han sido publicados en las Referencias [95,96].

La organización de este Capítulo se divide en dos grandes Secciones; la primera corresponde a los experimentos realizados con detección resonante de los productos de la fotodisociación y la segunda a aquellos experimentos con detección no resonante, tanto de las especies en tránsito como de los productos del proceso de fotodisociación. Ambas secciones se subdividen, en una primera parte, en la presentación de los resultados más relevantes, seguida de la discusión de los mismos y, finalmente, en la enumeración de las conclusiones más importantes sobre cada sección de manera particular.



**Figura 3.5.** Igual que la Figura 3.4, salvo que en este caso la detección de las especies en tránsito y los productos formados se realiza mediante ionización multifotónica no resonante a 802 nm.

### 3.2. Fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I en la banda A con detección resonante

En esta Sección se presentan los resultados experimentales de la fotodisociación en tiempo real del CH<sub>3</sub>I en la banda A, a la longitud de onda del láser de fotólisis (bombeo) de 267.3 nm, utilizando pulsos láser de ionización (sonda) resonantes (REMPI) con transiciones de los fragmentos CH<sub>3</sub> o I. Este tipo de experimento permite la medida de los tiempos de reacción correspondientes a la ruptura del enlace C–I en diferentes canales en los que se producen I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) en correlación con fragmentos CH<sub>3</sub> en distintos estados vibracionales. En estos experimentos el láser de sonda abre una ventana de observación (o región de acoplamiento óptico) [97] en la que la absorción de radiación láser de sonda por el fragmento es sólo posible a partir de una cierta distancia a su co-fragmento, tal que la interacción entre ambos fragmentos sea prácticamente despreciable y pueda considerarse que ambos fragmentos son libres.

El radical CH<sub>3</sub> se detectó a través de la transición REMPI (2+1) 3p<sub>z</sub> (<sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup> ← <sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup>), tanto en su estado vibracional fundamental como con cierta excitación vibracional en el modo de tensión simétrica (ν<sub>1</sub>) y en el modo de flexión simétrica o modo *paraguas* (ν<sub>2</sub>). El fragmento yodo, tanto en el estado fundamental I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) como en el estado espín-órbita excitado I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), se detectó mediante procesos REMPI (2+1) a través de ciertas transiciones que se describen a continuación.

En cuanto a la detección del fragmento CH<sub>3</sub> se han empleado las bandas 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, 2<sub>1</sub><sup>1</sup> y 2<sub>2</sub><sup>2\*</sup> de la transición REMPI (2+1) 3p<sub>z</sub> (<sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup> ← <sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup>), cuyas ramas Q están centradas a 333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente [26]. La Figura 3.6a muestra el espectro REMPI a través de la transición 3p<sub>z</sub> (<sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup> ← <sup>2</sup>A<sub>2</sub><sup>''</sup>) del CH<sub>3</sub> tras las fotodisociación del CH<sub>3</sub>I a 266 nm medido por Loo *et al.* [23], donde aparecen las transiciones anteriormente mencionadas.

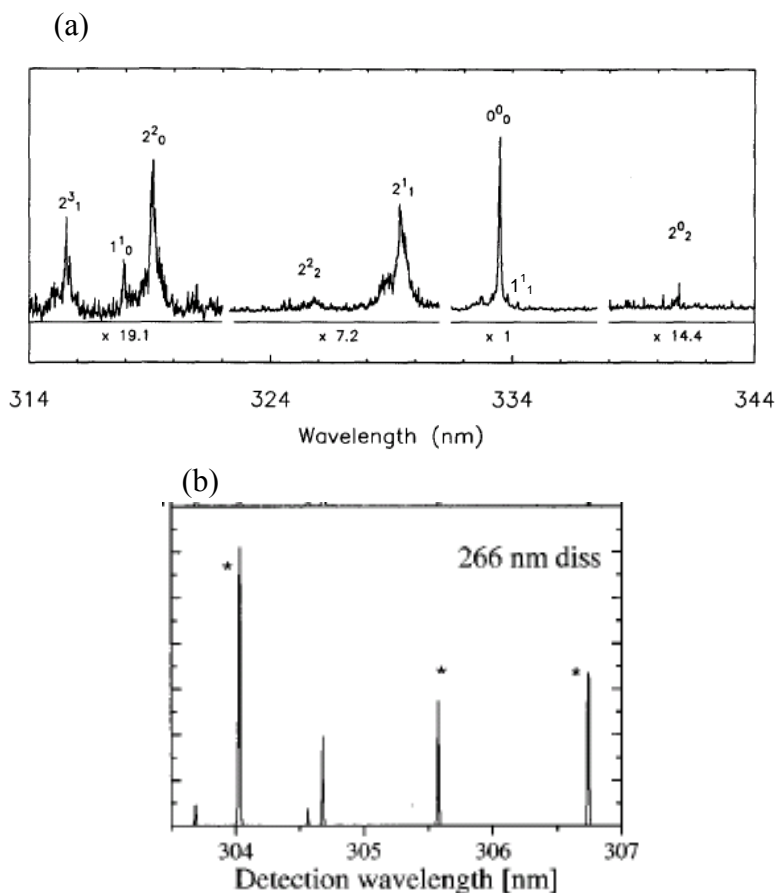
Respecto al yodo, se emplearon varias líneas resonantes de dos fotones en la región cercana a 300 nm, tanto para el átomo en su estado fundamental I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (estados intermedios 6p<sup>4</sup>P<sub>1/2</sub>, 6p<sup>4</sup>D<sub>7/2</sub> y 6p<sup>4</sup>D<sub>1/2</sub>), como para el átomo espín-órbita excitado I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)

---

\* La transición (0,0,0,0) ← (0,0,0,0) en notación de Brand *et al.* [98] es la banda 0<sub>0</sub><sup>0</sup>, donde el número central indica el modo vibracional, el subíndice, el cuanto de excitación de dicho modo en el estado de origen, y el superíndice, el cuanto de excitación del modo en el estado final. La banda débil 1<sub>1</sub><sup>1</sup> corresponde al modo de tensión simétrica de enlace del CH<sub>3</sub> con un cuanto de excitación, es decir (1,0,0,0) ← (1,0,0,0). El modo rotacional rotulado como ν<sub>2</sub> corresponde al modo de flexión de enlace (*paraguas*) del CH<sub>3</sub>, de modo que las bandas 2<sub>1</sub><sup>1</sup> y 2<sub>2</sub><sup>2</sup> se corresponden con las transiciones (0,1,0,0) ← (0,1,0,0) y (0,2,0,0) ← (0,2,0,0) respectivamente, es decir, la excitación con uno y dos cuantos de vibración en ese modo.



(estados intermedios  $6p^4D_{1/2}$  y  $6p^4P_{3/2}$ ). La Figura 3.6b muestra el espectro REMPI de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  correspondiente a la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 266 nm medido por Eppink y Parker [45].



**Figura 3.6.** (a) Espectro REMPI (2+1) a través de la transición  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ ) del  $\text{CH}_3$  procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 266 nm. Tomado de la Ref. [26]. (b) Espectro REMPI (2+1) para  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  (las líneas indicadas con un asterisco corresponden al  $I^*(^2P_{1/2})$ ) procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 266 nm. Tomado de la Ref. [45].

A continuación se presentan en distintos Apartados los resultados correspondientes a la detección resonante del fragmento  $\text{CH}_3$  en distintos estados vibracionales y a la detección resonante de los fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ .

### 3.2.1. Detección resonante del fragmento CH<sub>3</sub> en el estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ )

#### 3.2.1.1. Detalles experimentales

En este Apartado se presentan los resultados del estudio de la fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I a 267.3 nm con pulsos láser de sonda centrados a 333.5 nm para la detección resonante de CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) a través de la transición REMPI (2+1)  $3p_z \left( {}^2A_2'' \leftarrow {}^2A_2'' \right) 0_0^0$ . Este pulso láser de sonda se obtiene mediante el cuarto armónico del haz *señal* generado en el amplificador óptico paramétrico (OPA) a 1334 nm (véase Apartado 2.1.4).

Los experimentos de fotodisociación molecular se han realizado expandiendo CH<sub>3</sub>I (Aldrich, pureza 99.5%) desde un burbujeador de vidrio a 0 °C (baño de hielo) con He como gas transportador hasta una presión final de 1.5 bar, a través de la válvula piezoeléctrica con orificio de 0.5 mm de diámetro, pulsos de 35  $\mu$ s de duración y a 1 kHz de frecuencia. El retraso entre el pulso de gas y el pulso láser de bombeo es tal que la interacción entre las moléculas del pulso de gas y los pulsos láser se produce en la zona inicial del pulso de gas, zona en la que se minimiza la formación de agregados de *van der Waals* (CH<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>. Estos experimentos se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) con una longitud de vuelo de 60 cm. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido la relación  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.79$  ( $V_{\text{repulsora}} = 5200$  V), que garantiza las condiciones de cartografía de velocidades (o *velocity map imaging*). En estas condiciones, la llegada de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> al detector se produce  $\sim 3$   $\mu$ s más tarde que la llegada del pulso láser a la zona de interacción. Por tanto, para la detección selectiva de los iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> se empleó una puerta temporal en el detector MCP centrada a 3  $\mu$ s con 100 ns de anchura temporal.

De manera general, en experimentos de bombeo y sonda donde se emplean pulsos láser de femtosegundos, se debe determinar el tiempo cero o tiempo al que se produce el solapamiento temporal de los pulsos láser. Para los experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral se han empleado dos métodos para la determinación del tiempo cero.

El primero de ellos consiste en la utilización de una molécula de referencia, tal como la N,N-dietilanilina [51,97,99]. Para ello, inmediatamente antes del experimento de fotodisociación molecular de CH<sub>3</sub>I se introduce en el sistema dicha molécula a temperatura ambiente (este compuesto es un líquido de alta presión de vapor) junto con He expandido a 1.5 bar de presión final. La determinación del tiempo cero se realiza *in situ* mediante la detección de la molécula ión padre de N,N-dietilanilina a través de un esquema REMPI (1+1') en función del tiempo de retraso entre los láseres de bombeo y

sonda. El largo tiempo de vida del estado intermedio garantiza que el transitorio observado para esta molécula corresponde únicamente a la convolución de la respuesta molecular con la correlación cruzada (*cross correlation*) de los pulsos láser. El transitorio obtenido para esta molécula en función del tiempo de retraso de los pulsos láser de bombeo y sonda, así como su análisis para la determinación del tiempo cero serán presentados en la Sección 3.2.1.2 (Figura 3.14).

El segundo de los métodos para la determinación del tiempo cero de reacción consiste en la medición simultánea de imágenes del ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y del fragmento iónico que se estudia en cada momento, como el  $\text{CH}_3^+$ , en función del tiempo de retraso de los láseres de bombeo y sonda. Para ello se permite que la señal del ión padre (que es muy intensa) se registre junto con la imagen de  $\text{CH}_3^+$ , lo cual se consigue reduciendo el voltaje de la puerta temporal del detector MCP (véase la Sección 2.2.2 del Capítulo 2); es decir, disminuyendo la eficiencia del filtrado de masas. La posterior integración de la señal del ión padre en las imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos de disociación e ionización permite obtener el correspondiente transitorio del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . Este procedimiento implica, por tanto, registrar imágenes que no corresponden a una sola masa, como es lo habitual. El método no produce confusión debido a que la región espacial del MCP donde aparece el  $\text{CH}_3\text{I}^+$  no coincide con la región en la que aparece la señal de  $\text{CH}_3^+$ . La molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  se puede ionizar mediante absorción multifotónica con cada uno de los láseres implicados en el proceso de manera independiente. Sin embargo, el solapamiento temporal de ambos pulsos láser de bombeo y sonda aumenta la probabilidad de ionización multifotónica y, en este caso, el transitorio observado para la molécula ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  se corresponde con la convolución de la respuesta molecular junto con la señal de correlación cruzada de los pulsos láser. El transitorio de la molécula  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en función del tiempo de retraso de los pulsos láser de bombeo y sonda, junto con el análisis para la determinación del tiempo cero serán discutidos en detalle en la Sección 3.2.1.2.

La determinación del tiempo cero por ambos métodos conduce a los mismos resultados finales dentro del error experimental, como se comprobará en la Sección 3.2.1.2. Sin embargo, la utilización de la molécula de referencia N,N-dietilanilina entraña más error en la determinación del tiempo cero que la medida del transitorio del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , ya que por este último método los datos en función del tiempo se obtienen de un único conjunto de imágenes registradas en función del tiempo de retraso entre los láseres, mientras que usando la molécula de referencia se requieren dos experimentos consecutivos.

Conocido el tiempo cero de la reacción y modificando adecuadamente el retraso temporal entre los pulsos de fotodisociación y detección se podrá monitorizar la reacción de fotodisociación en función del tiempo. Así, en los experimentos realizados para este

Apartado, un primer pulso de 267.3 nm excita el CH<sub>3</sub>I desde su estado fundamental hasta el estado electrónico  $^3Q_0$ , desde el cual se produce la disociación. Eligiendo adecuadamente la posición de la línea de retardo, el láser de ionización puede llegar a la zona de interacción antes, durante o tras el proceso de fotodisociación, de modo que este proceso pueda ser seguido en tiempo real. Esperando el tiempo suficiente entre el láser de bombeo y el láser de sonda, es posible detectar los fragmentos CH<sub>3</sub> o I( $^2P_{3/2}$ ) y I\*( $^2P_{1/2}$ ) libres una vez que el proceso se ha completado totalmente (situación *asintótica*).

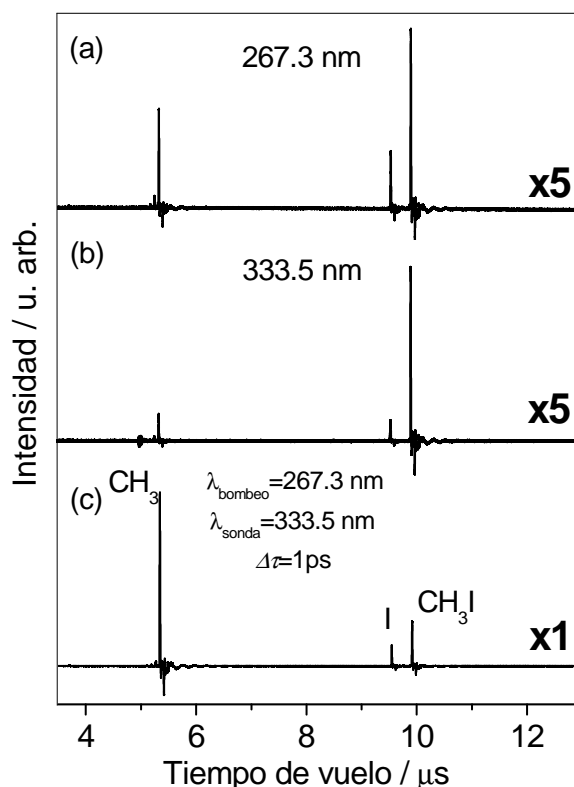
Por otra parte, es esencial optimizar las condiciones de enfoque y solapamiento espacial de ambos pulsos láser (bombeo y sonda) dentro de la cámara en la zona central del haz molecular. Para ello se sigue el procedimiento descrito en la Sección 2.1.6, Figura 2.18.

En un experimento de bombeo y sonda es preciso ajustar cuidadosamente las intensidades de cada uno de los láseres. Esta optimización se realiza, en primer lugar, a través de los espectros de masas del CH<sub>3</sub>I que se obtienen con cada haz láser independientemente y el obtenido con ambos láseres. El objetivo es obtener la mayor señal posible de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> en el espectro de masas procedente del proceso de bombeo y sonda, de tal modo que la contribución de cada láser independiente a esta señal sea mínima. Se debe apuntar que la alta intensidad típica de los pulsos láser ultracortos tiende a favorecer los procesos de absorción multifotónica. Dado que en este caso se propone estudiar la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A, a la cual se accede por absorción de un fotón de 267.3 nm, se debe tener especial cuidado en la contribución a la señal de iones del haz láser de bombeo. Las energías escogidas para los pulsos láser de bombeo y sonda fueron <1 μJ/pulso y de ≈3 μJ/pulso, lo que equivale a potencias en el foco de ≈10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup>.

La Figura 3.7 muestra tres espectros de masas correspondientes a cada uno de los láseres por separado (267.3 nm y 333.5 nm) y el espectro de masas correspondiente al proceso de bombeo y sonda con 1 ps de retraso entre ambos pulsos láser. Este tiempo de retraso es lo suficientemente largo como para encontrarse en la situación *asintótica*. Los espectros muestran una serie de picos que se asignan (de izquierda a derecha) al ión metilo (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>), al ión yodo (I<sup>+</sup>) y al ión padre (CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>). Nótese cómo en la Figura 3.7c, la señal del ión CH<sub>3</sub><sup>+</sup> es hasta 5 veces superior a la señal que correspondería a la suma de las señales de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> producidas por cada láser por separado. De este modo se minimizan los procesos de absorción multifotónica, siendo el proceso mayoritario la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I desde la banda A.

Por otra parte, nótese en las Figuras 3.7a y 3.7b la diferente relación entre las señales de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> y CH<sub>3</sub><sup>+</sup> que existe para cada láser. El potencial de ionización de la molécula CH<sub>3</sub>I es de 9.54±0.05eV [100]. Tres fotones tanto del láser de bombeo como del

láser de sonda superan este umbral (13.92 eV para 267.3 nm y 11.16 eV para 333.5 nm). Igualmente, en términos energéticos, el umbral para producir un proceso de ionización disociativa y formar, por tanto, fragmentos iónicos ( $\text{CH}_3^+ + \text{I}(^2P_{3/2})$ ) es de 12.27 eV [101]. Por tanto, la absorción de 3 fotones de 333.5 nm no proporciona energía suficiente para la formación de fragmentos iónicos, no siendo así la absorción de tres fotones de 267.3 nm, que sí supera este umbral. Probablemente, este mayor orden requerido para que el haz de 333.5 nm produzca fragmentos iónicos es responsable de la mayor predominancia de la señal del ión padre ( $\text{CH}_3\text{I}^+$ ) frente a la de fragmentos iónicos.



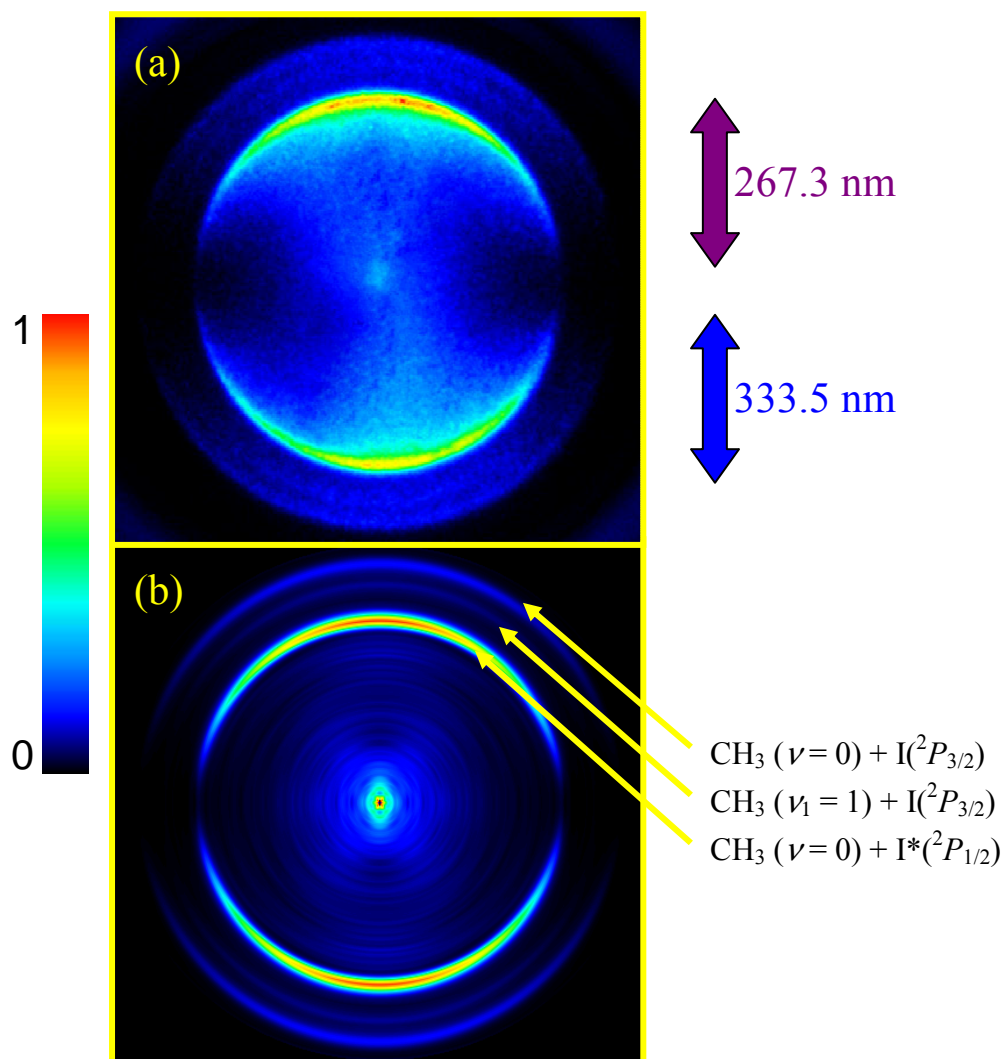
**Figura 3.7.** Espectros de masas correspondientes a  $\text{CH}_3\text{I}$  obtenidos mediante absorción multifotónica con pulsos láser de femtosegundos de (a) 267.3 nm, 1  $\mu\text{J}$ /pulso, (b) 333.5 nm, 3  $\mu\text{J}$ /pulso, (c) 267.3 nm + 333.5 nm, efecto bombeo y sonda para 1 ps de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

### 3.2.1.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de la fotodisociación en tiempo real de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A por medio de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones con pulsos láser de femtosegundos en un esquema de bombeo y sonda, detectando fragmentos libres  $\text{CH}_3$  mediante un esquema REMPI (2+1) a 333.5 nm, es decir, la rama Q de la banda  $0_0^0$  de la transición  $3p_z$

( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ ). El objetivo es detectar fragmentos metilo en el estado vibracional fundamental, CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), procedentes de la fotodisociación.

La Figura 3.8, muestra una imagen del fragmento CH<sub>3</sub> medida a la longitud de onda de fotólisis de 267.3 nm con el láser de ionización centrado a 333.5 nm, siendo el tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo y el pulso láser de sonda de 1 ps (condición asintótica). En el panel (a) se muestra la imagen medida y en el panel (b) la imagen invertida utilizando el método pBasex.

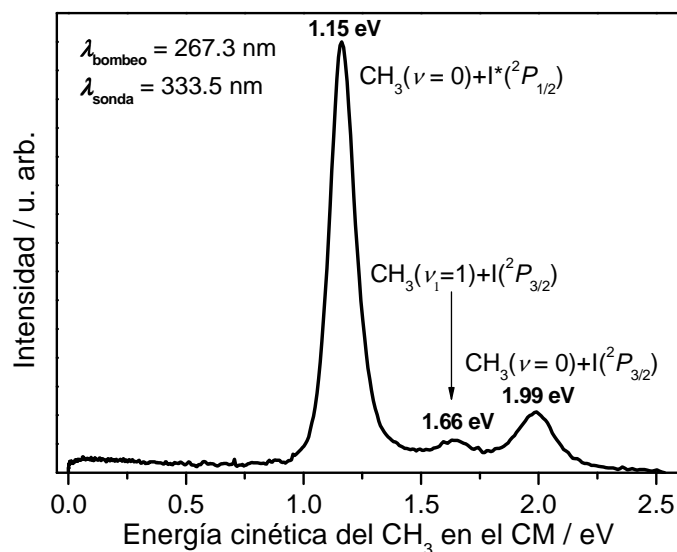


**Figura 3.8.** (a) Imagen medida de los fragmentos CH<sub>3</sub> formados en el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm y detectados mediante REMPI (2+1) a 333.5 nm. (b) Imagen invertida mediante el método pBasex. En esta imagen se indican los tres canales de fotodisociación correspondientes a los tres anillos observados. La imagen ha sido tomada a un tiempo de retraso entre el láser de fotodisociación y el láser de ionización de 1 ps. Las flechas bidireccionales a la derecha de la figura indican la polarización de los láseres de bombeo y sonda con respecto al plano de las imágenes.

En la imagen invertida (Figura 3.8b) se observan tres anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas, dos intensos (el más interno y el más externo) y uno de intensidad menor (anillo central). Comparando esta imagen con las obtenidas por Eppink y Parker [46] de fragmentos  $\text{CH}_3$  procedentes de igual modo de la fotodisociación  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  a 266 nm y detección a 333.5 nm, pero obtenida en este caso con pulsos láser de nanosegundos, se pueden asignar los anillos más interno y más externo a los canales de fotodisociación  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , respectivamente. En los experimentos con pulsos láser de nanosegundos no se observa el anillo central.

Se discute a continuación el origen de este anillo central. El espectro REMPI de la Figura 3.6a revela la proximidad de la rama  $Q$  de la banda  $1_1^1$ , centrada a 333.9 nm, y la rama  $Q$  de la banda  $0_0^0$ , centrada a 333.5 nm. Los pulsos láser de femtosegundos poseen una considerable anchura espectral de modo que el pulso láser de sonda utilizado en estos experimentos y centrado a 333.5 nm posee una anchura a mitad de altura (FWHM), considerando un perfil gaussiano, de 2.5 nm, como ya se vio en la Sección 2.1.4, y, por tanto, es capaz de ionizar resonantemente no sólo los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , sino además aquellos fragmentos  $\text{CH}_3$  que aparezcan como productos de la reacción con un cuanto de excitación en el modo de vibración de tensión simétrica de enlace  $\nu_1$ ,  $\text{CH}_3(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4=1, 0, 0, 0)$ , de ahora en adelante  $\text{CH}_3(\nu_1=1)$ . Imágenes del radical  $\text{CH}_3(\nu_1=1)$  formado en los dos posibles canales de fotodisociación de la banda  $A$  han sido medidas en la Ref. [46] con pulsos láser de nanosegundos y fotodisociación a 266 nm y 240 nm sintonizando adecuadamente el láser de sonda, cuya anchura espectral es mucho más reducida en la región temporal de los nanosegundos. De esta manera, el anillo central y menos intenso observado en la imagen de la Figura 3.8 se asigna al canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ . A continuación, se confirmará esta asignación a partir de la determinación de la energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el sistema de referencia del centro de masas.

La Figura 3.9 muestra la distribución de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el centro de masas (CM) ionizado resonantemente a 333.5 nm correspondiente a la imagen de la Figura 3.8, donde se aprecian tres picos correspondientes a los tres anillos mencionados anteriormente. El calibrado que permite obtener valores de energía cinética a partir de píxeles fue descrito en el Apartado 2.2.3.



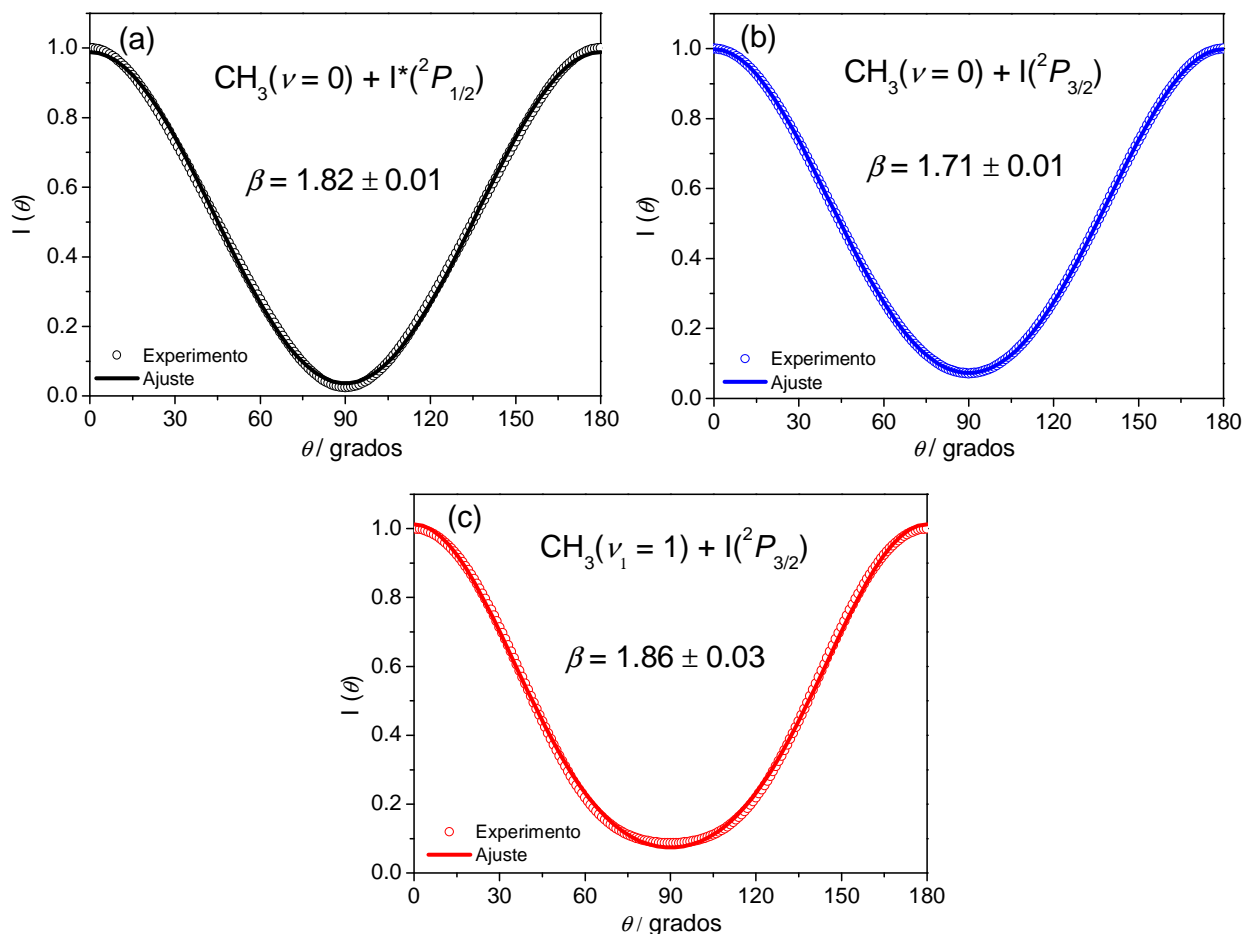
**Figura 3.9.** Distribución de energía cinética de CH<sub>3</sub> en el centro de masas correspondiente a la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm y detección por REMPI (2+1) a 333.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps. Se indica la asignación de los distintos picos observados en la distribución a los canales de fotodisociación correspondientes (véase el texto para más detalles).

Las energías cinéticas del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM a las cuales aparecen los picos de la Figura 3.9, son, de menor a mayor, 1.15 eV, 1.66 eV y 1.99 eV para los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), respectivamente. Las anchuras de los picos son debidas fundamentalmente a la distribución rotacional de los fragmentos CH<sub>3</sub>, como se vio en el Apartado 2.2.3 del Capítulo 2, y una posible contribución menor de la excitación vibracional de la molécula de partida, CH<sub>3</sub>I. Nótese también cómo el pico correspondiente al canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) es más ancho que aquel para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ). Esto es debido a la diferente distribución rotacional que aparece en cada canal de fotodisociación. Las temperaturas rotacionales obtenidas con anterioridad [33] mediante el ajuste a una distribución de Boltzmann de las poblaciones de los niveles rotacionales han sido de 200 K para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y 300 K para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ). De igual modo, las poblaciones rotacionales han sido calculadas por diversos autores [73-77], siendo, por ejemplo, en uno de los cálculos más recientes [94], que emplea un modelo de dimensionalidad reducida en el que sólo aparece un número cuántico  $j$ , la distribución rotacional para el canal CH<sub>3</sub>+I\*( $^2P_{1/2}$ ) relativamente fría, con máximo en  $j=1$  para  $\nu=0$  y en  $j=2$  para  $\nu=1,2$ , y sensiblemente más caliente para el canal CH<sub>3</sub>+I( $^2P_{3/2}$ ), con máximo en  $j=3$  para  $\nu=0,1,2$ . En definitiva, tanto experimental como teóricamente, es claro que aparece una distribución rotacional más caliente para el canal que correlaciona con la formación de I( $^2P_{3/2}$ ). No obstante, este aspecto se discutirá en detalle en el Apartado 3.2.6 de este Capítulo.



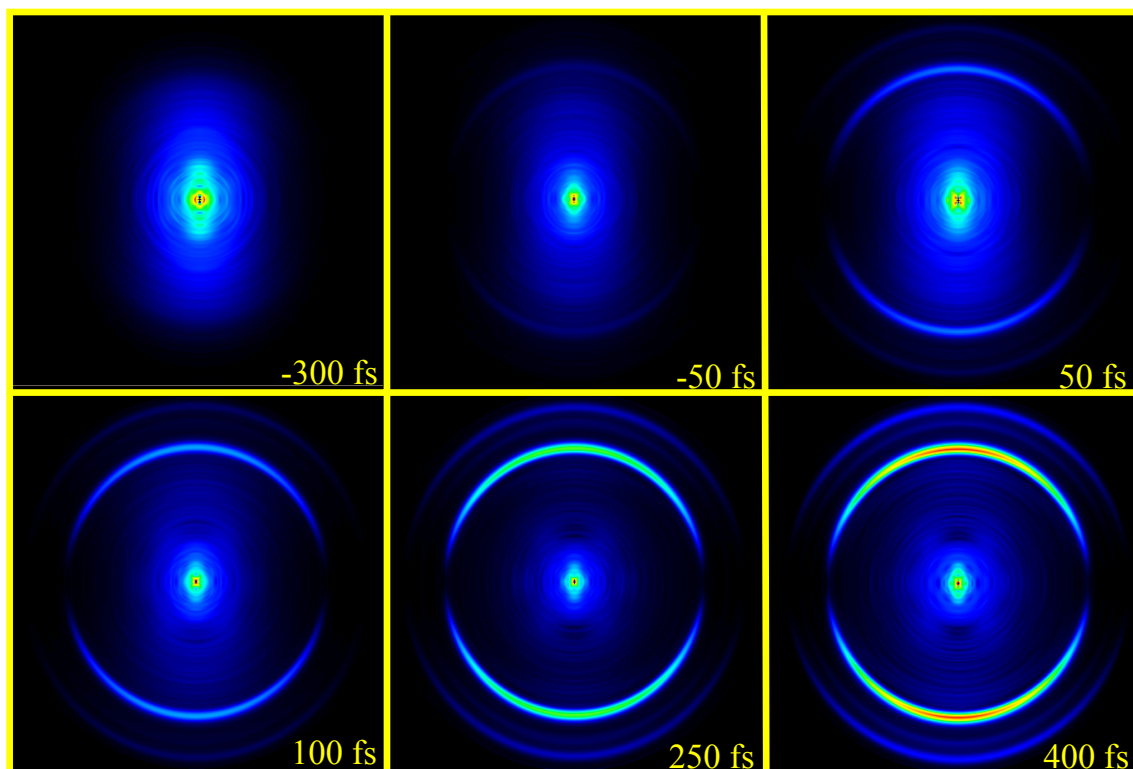
En la Figura 3.9, el pico intermedio aparece a 1.66 eV. Calculando las energías cinéticas de los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_I=1)$  en el CM para los dos posibles canales de fotodisociación, por medio de  $E_T^{\text{CH}_3(\nu_I=1)} = m_I/m_{\text{CH}_3\text{I}}(h\nu - D_0 + h\nu_I)$ , siendo la energía vibracional correspondiente a un cuanto de vibración en el modo  $\nu_I$ ,  $h\nu_I = 0.37\text{eV}$  [46], resultan valores de 1.664 eV y 0.821 eV para los canales  $\text{CH}_3(\nu_I=1)+\text{I}({}^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_I=1)+\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ , respectivamente. Por tanto, se puede considerar que la asignación del anillo central de la Figura 3.8 al canal  $\text{CH}_3(\nu_I=1)+\text{I}({}^2P_{3/2})$  es correcta. Nótese, así mismo, que no se observa experimentalmente la aparición de  $\text{CH}_3(\nu_I=1)$  en correlación con  $\text{I}^*({}^2P_{1/2})$  [46]. El cálculo de la energía cinética para los canales  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*({}^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}({}^2P_{3/2})$  es el mismo que el realizado en el Apartado 2.2.3 del Capítulo 2.

La integración radial de la imagen invertida de la Figura 3.8b a lo largo del radio correspondiente a cada uno de los anillos permite obtener la distribución angular de cada canal de fotodisociación. Estas distribuciones angulares se muestran en la Figura 3.10. Como ya se explicó en el Capítulo 1, para una transición de un fotón, como sucede en este caso, la dependencia angular puede expresarse según la ecuación  $I(\theta) = (\sigma/4\pi)[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$ , donde  $\beta$  es el parámetro de anisotropía, que puede alcanzar un valor máximo de  $\beta = 2$  para una transición puramente paralela y mínimo de  $\beta = -1$  para una transición puramente perpendicular. Los círculos de la Figura 3.10 corresponden a las distribuciones angulares experimentales y las líneas continuas al ajuste según la expresión para  $I(\theta)$ . Los valores para el parámetro de anisotropía  $\beta$  encontrados en este ajuste para los diferentes canales de fotodisociación, han sido  $\beta = 1.82 \pm 0.01$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*({}^2P_{1/2})$ ,  $\beta = 1.71 \pm 0.01$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}({}^2P_{3/2})$  y, finalmente,  $\beta = 1.86 \pm 0.03$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu_I=1)+\text{I}({}^2P_{3/2})$ . Puede observarse cómo el ajuste angular al anillo central es algo peor que el de los otros anillos. Esto puede deberse a la peor relación señal/ruido que presenta este canal. Los valores obtenidos están de acuerdo con resultados previos publicados por diferentes autores, aunque en estos casos los valores de  $\beta$  se midieron para el átomo de I en cada canal ( $\beta(\text{I}^*) = 1.8 \pm 0.1$  y  $\beta(\text{I}) = 1.7 \pm 0.1$  en la Ref. [23], y  $\beta(\text{I}^*) \approx 1.8 \pm 0.1$  y  $\beta(\text{I}) \approx 1.6 \pm 0.1$  en la Ref. [45]). Los valores del parámetro de anisotropía medidos en el átomo de I son más precisos que los obtenidos a partir de los fragmentos  $\text{CH}_3$ , ya que los fragmentos  $\text{CH}_3$  pueden verse afectados por efectos de alineamiento rotacional [34].



**Figura 3.10.** (a) Distribución angular experimental (círculos) para los fragmentos CH<sub>3</sub> correspondientes a los canales (a) CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), (b) CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) y (c) CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), junto con sus ajustes (líneas continuas). Los ajustes se han realizado según la expresión  $I(\theta)=(\sigma/4\pi)[1+\beta P_2(\cos\theta)]$  y los valores encontrados para el parámetro de anisotropía  $\beta$  aparecen en el centro de cada panel. Los errores indicados corresponden al error del ajuste por mínimos cuadrados.

Para la determinación del tiempo de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A para la longitud de onda de fotólisis de 267.3 nm se han adquirido imágenes del fragmento CH<sub>3</sub> a diferentes tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, de tal manera que se pueda resolver temporalmente dicho proceso en la escala de los femtosegundos. El pulso láser de bombeo de 267.3 nm inicia el proceso de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I desde el estado  $^3Q_0$  y, posteriormente, el pulso láser de sonda, retrasado un tiempo controlable, ioniza los fragmentos CH<sub>3</sub> por medio de un esquema REMPI (2+1) a 333.5 nm (detección resonante de CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )). La Figura 3.11 muestra una secuencia de imágenes invertidas por el método pBasex, obtenidas a distintos tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Esta secuencia está extraída de un experimento típico que consta de 50 imágenes tomadas cada 30 fs desde un tiempo de -500 fs hasta 1000 fs.



**Figura 3.11.** Secuencia de imágenes invertidas mediante el método pBasex de  $\text{CH}_3$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación (267.3 nm) e ionización (333.5 nm). Valores negativos del tiempo de retraso indican que el pulso de sonda llega antes que el pulso de bombeo y viceversa. Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace mayor comienzan a aparecer los anillos anisotrópicos característicos del proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm.

La imagen correspondiente al tiempo de retraso de  $-300$  fs corresponde a una situación en la que el pulso láser de sonda llega antes que el de bombeo. En esta imagen aparece una señal iónica sin estructura a velocidades o energías cinéticas relativamente bajas, en el centro de la imagen. Estos iones son atribuidos a procesos de ionización multifotónica inducidos por cada uno de los pulsos láser de manera independiente, pero con un cierto efecto bombeo y sonda en las proximidades del tiempo cero debido al solapamiento de ambos pulsos láser. Al encontrarse esta señal únicamente en la zona de energías cinéticas bajas, no afecta al estudio de comportamiento temporal de los anillos. A medida que se retrasa la llegada del pulso láser de sonda respecto del pulso láser de bombeo, aparecen los anillos con energías cinéticas definidas correspondientes a los canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$ . Estos anillos anisotrópicos que se observan en las imágenes desaparecen cuando el láser de ionización (sonda) se desintoniza suficientemente lejos de la rama  $Q$  de la transición  $0_0^0$  del  $\text{CH}_3$ , lo cual permite asegurar que la observación de estos anillos corresponde a la ionización REMPI de fragmentos

CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en el estado electrónico fundamental, procedentes de la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A*.

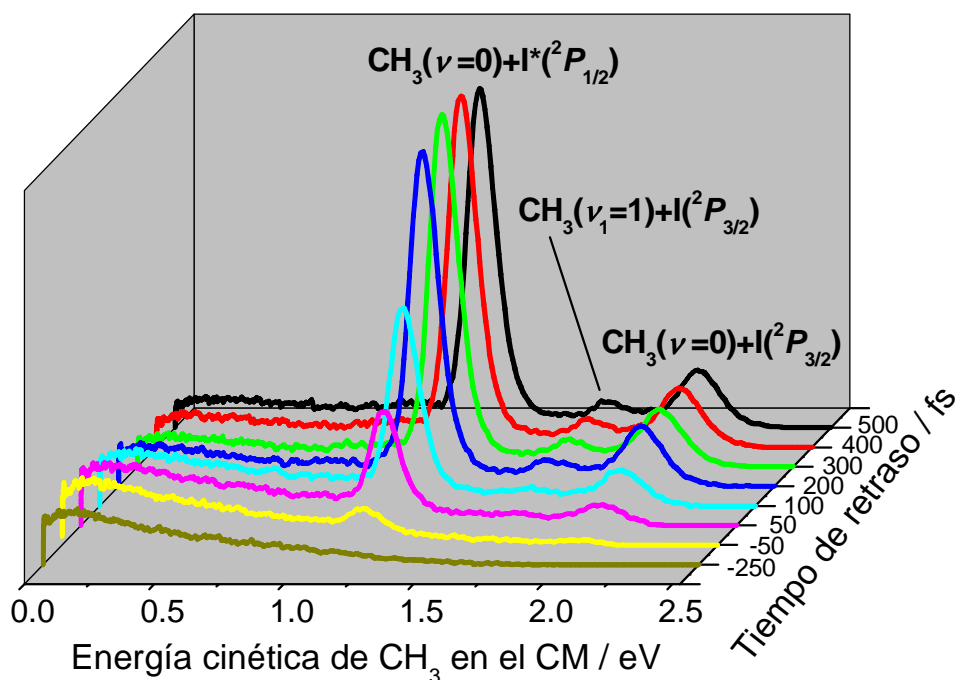
A partir de esta secuencia de imágenes, es posible extraer tanto las distribuciones de energía cinética como las distribuciones angulares del fragmento CH<sub>3</sub> en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Se comenzará por analizar el comportamiento temporal de éstas últimas. Los resultados han mostrado que las distribuciones angulares del fragmento CH<sub>3</sub> en los canales implicados en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* no varían con el tiempo de retraso. Así, es posible obtener unos valores asintóticos promedio para el parámetro de anisotropía para cada canal. Dichos valores se encuentran recogidos en la Tabla 3.1. Estos valores están de acuerdo con los resultados encontrados en la bibliografía ( $\beta(I^*)=1.8\pm0.1$  y  $\beta(I)=1.7\pm0.1$  en la Ref. [23], y  $\beta(I^*)\approx1.8\pm0.1$  y  $\beta(I)\approx1.6\pm0.1$  en la Ref. [45]).

	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I*( $^2P_{1/2}$ )	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ )	CH <sub>3</sub> ( $\nu=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ )
Parámetro $\beta$	1.89 $\pm$ 0.05	1.69 $\pm$ 0.05	1.84 $\pm$ 0.08

**Tabla 3.1.** Valores del parámetro de anisotropía  $\beta$  para los canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A*. Esta tabla muestra un promedio de los valores encontrados para el conjunto de medidas realizado, siendo los errores la desviación estándar de dicho conjunto.

El siguiente paso es obtener las distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM correspondientes a la secuencia de imágenes de la Figura 3.11 mediante integración angular de las mismas. La Figura 3.12 muestra estas distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

Como se puede apreciar en la Figura 3.12, a tiempos de retraso suficientemente negativos no se aprecia la existencia de picos en la Figura, lo cual es equivalente a la no existencia de anillos en la correspondiente imagen. A medida que aumenta el tiempo de retraso, los picos de los diferentes canales de fotodisociación comienzan a aparecer paulatinamente, hasta alcanzar un valor máximo y constante de intensidad. No se observan cambios en la posición o anchuras de los picos desde su comienzo hasta su formación final, lo cual sucede aproximadamente a 350–400 fs, tiempo al cual la reacción de fotodisociación se ha completado.

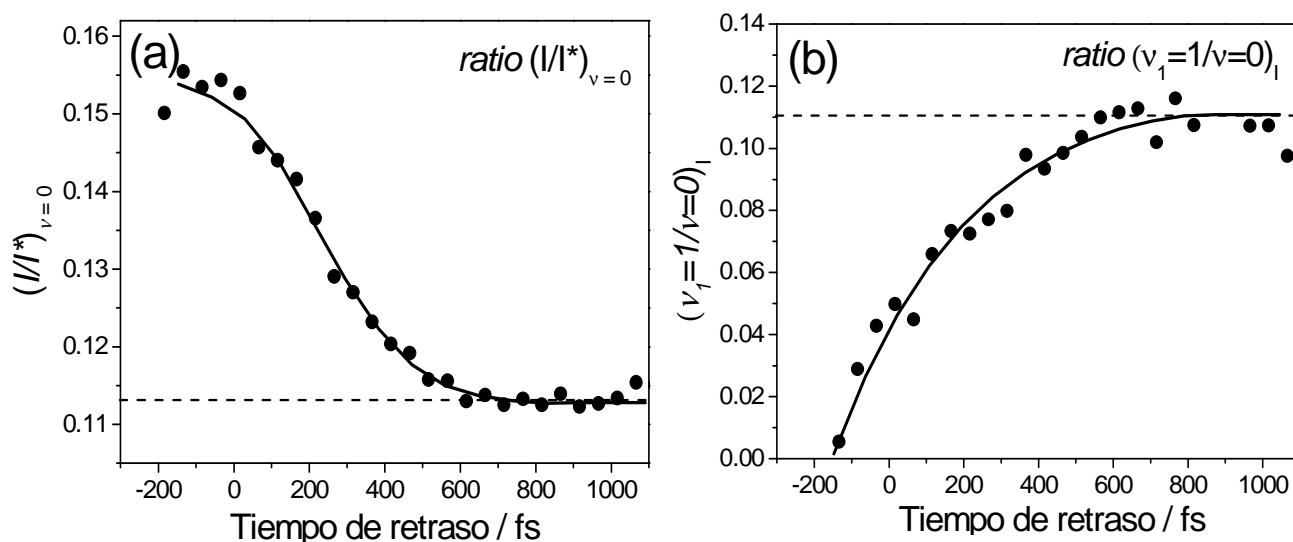


**Figura 3.12.** Distribuciones de energía cinética de  $\text{CH}_3$  en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulso láser de bombeo y sonda. Se encuentra asignado a cada pico el canal de fotodisociación correspondiente.

La integración de cada uno de los picos de las distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso permite obtener, en primer lugar, las relaciones o *ratios* entre los diferentes canales de fotodisociación. Se definen dos de estas relaciones: un *ratio* entre los canales  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , que se denomina  $(I/I^*)_{\nu=0}$ , y un *ratio* entre los canales que dan lugar a fragmentos  $\text{CH}_3$  con distinta energía vibracional y que correlacionan con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , que se denomina  $(\nu_1=1/\nu=0)_I$ . Se debe indicar que la relación  $(I/I^*)_{\nu=0}$  es un valor determinado para el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A en la formación de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  comparable con valores de la literatura, mientras que la relación  $(\nu_1=1/\nu=0)_I$  es sólo un valor observado para estos experimentos, ya que los fragmentos  $\text{CH}_3$  son generados en el mismo canal pero en distinto estado cuántico vibracional,  $\text{CH}_3(\nu_1=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , siendo por tanto más interesante el comportamiento temporal que el valor asintótico que se alcanza. La Figura 3.13 muestra los *ratios*,  $(I/I^*)_{\nu=0}$  y  $(\nu_1=1/\nu=0)_I$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y de sonda.

Como se observa en la Figura, el *ratio*  $(I/I^*)_{\nu=0}$  decrece a medida que aumenta el tiempo de retraso desde un valor inicial de 0.155 a  $-150$  fs hasta un valor final de 0.113 a  $1$  ps, siendo este último tiempo de retraso suficiente como para asegurar que la reacción de fotodisociación ha finalizado. Por otro lado, el *ratio*  $(\nu_1=1/\nu=0)_I$  muestra un incremento con el tiempo de retraso, comenzando en un valor de 0.01 a  $-150$  fs hasta un valor final de

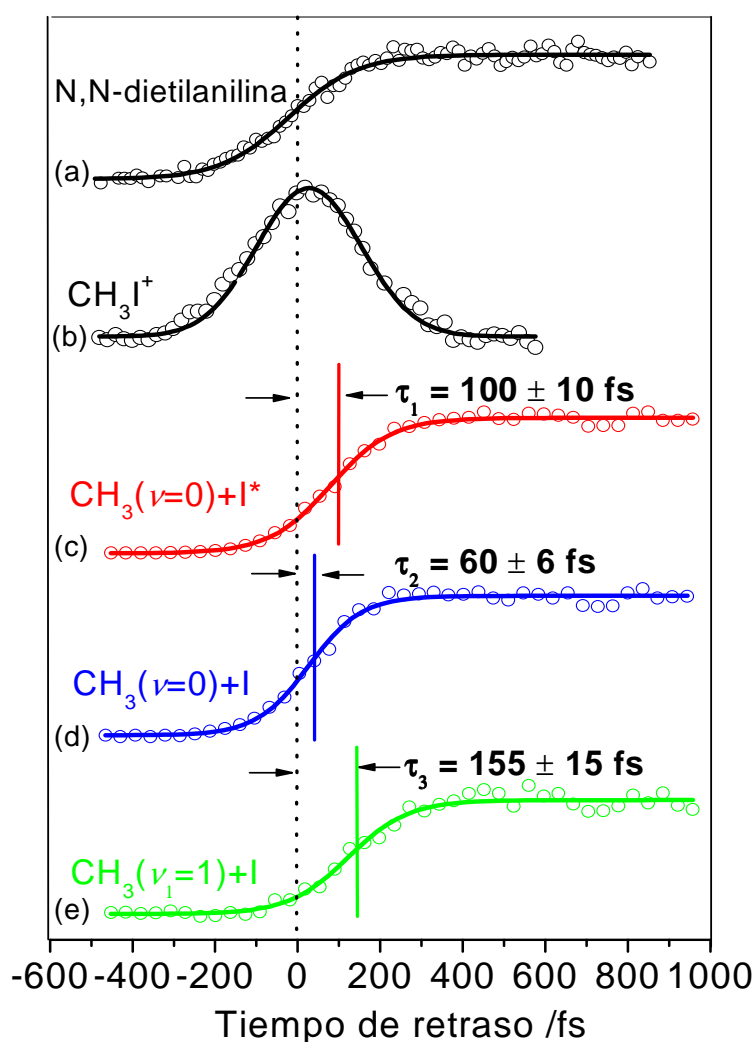
0.11 a 1 ps. Estas variaciones de ambos *ratios* con el tiempo de retraso reflejan los diferentes comportamientos temporales de los canales de fotodisociación. Los valores asintóticos promedio de un conjunto de diez medidas para los *ratios* han sido de  $0.11 \pm 0.02$  para  $(I/I^*)_{v=0}$  y  $0.11 \pm 0.02$  para  $(v_1=1/v=0)_I$ , donde los errores son la desviación estándar del conjunto de medidas. Los valores asintóticos obtenidos para el *ratio*  $(I/I^*)_{v=0}$  son compatibles con los obtenidos por otros autores anteriormente (0.08 en la Ref. [23], 0.064 en la Ref. [45] y 0.12 en las Refs. [25,30]).



**Figura 3.13.** *Ratio  $(I/I^*)_{v=0}$  (a) y  $(v_1=1/v=0)_I$  (b) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda obtenidos de la integración de los picos de las distribuciones de energía cinética mostradas en la Figura 3.12. Nótese el diferente comportamiento temporal de ambos ratios debido al diferente tiempo de reacción de cada uno de los canales. Los círculos corresponden a los valores experimentales. Se ha incluido una línea sólida como guía visual. La línea punteada horizontal indica el valor del ratio promedio asintótico en cada caso.*

Para la determinación de los tiempos de reacción de los distintos canales de fotodisociación es necesaria la integración de cada uno de los picos de las distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM para todos los tiempos de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

La Figura 3.14 muestra los transitorios de los tres canales de fotodisociación junto con las medidas registradas para la determinación del tiempo cero. Es importante indicar que los tres transitorios han sido obtenidos de un mismo conjunto de imágenes medidas en un único experimento.



**Figura 3.14.** Transitorios del fragmento  $\text{CH}_3$ , (c), (d) y (e), en cada uno de los tres canales de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detección REMPI de los fragmentos  $\text{CH}_3$  a 333.5 nm. Se presentan también los transitorios de la molécula de referencia, N,N-dietilanilina (a) y del ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  (b), los cuales determinan el tiempo cero de la reacción. Los tiempos de retraso de las Figuras 3.7 a 3.14 están referenciados a este tiempo cero. Se indica el tiempo absoluto de reacción para cada uno de los canales detectados. Los valores que aparecen en la figura corresponden a valores promedio de varios conjuntos de medidas, siendo el error la desviación estándar del conjunto. Las curvas son ajustes tal y como se indica en el texto.

La Figura 3.14a muestra el transitorio de la molécula de referencia N,N-dietilanilina, medido *in situ* inmediatamente antes de la medida de la secuencia de imágenes del fragmento  $\text{CH}_3$ . La Figura 3.14b corresponde al transitorio de la molécula ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , tomado mediante imágenes de manera simultánea con la detección de  $\text{CH}_3^+$ . Estos dos transitorios responden a los dos métodos de determinación del tiempo cero, como ya se explicó en el Apartado 3.2.1.1 El transitorio de la N,N-dietilanilina corresponde a la convolución de una función escalón con la señal de correlación cruzada

de los pulsos láser de bombeo y sonda. De este modo, el tiempo a mitad de subida del transitorio ( $t_0$ ), será el tiempo cero. El transitorio de la molécula ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> se ajusta mediante la convolución de una respuesta molecular, que se modela con una función de exponencial decreciente,  $S = S_0 + A \exp[-(t - t_0) / \tau]$ , donde  $\tau$  es la constante de tiempo, con la correlación cruzada de los pulsos láser, que se modela con una gaussiana con anchura  $\omega$ . Se ha encontrado un ajuste del transitorio experimental de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> con  $\omega = 250 \pm 20$  fs, para el cual el valor máximo de la constante temporal es de  $\tau = 30 \pm 10$  fs. Los valores del tiempo cero obtenidos mediante estos métodos son compatibles dentro del error experimental, y en lo sucesivo se empleará el método del ión padre por presentar un menor error.

Los transitorios de CH<sub>3</sub> han sido ajustados con funciones sigmoidales de Boltzmann, que responden a la ecuación  $S = A_2 + (A_1 - A_2) / (1 + e^{(t-t_0)/t_c})$ , donde  $A_1$  y  $A_2$  son los valores inicial y final de intensidad de la función, respectivamente,  $t_0$  es el tiempo a mitad de la subida, y  $t_c$  es la constante de tiempo de subida. Se ha encontrado un valor de la constante de tiempo de subida para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu = 0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) de  $t_c = 75 \pm 13$  fs, algo mayor que para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu = 0$ )+ I( $^2P_{3/2}$ ),  $t_c = 64 \pm 7$  fs. Para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1 = 1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) la determinación de la constante de tiempo de subida,  $t_c = 77 \pm 22$  fs, entraña más error debido a su peor relación señal/ruido.

A continuación se analizarán los valores de los tiempos absolutos de reacción obtenidos para cada canal de fotodisociación. El valor del tiempo absoluto de reacción para el canal mayoritario CH<sub>3</sub>( $\nu = 0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) obtenido mediante la determinación del tiempo cero con la molécula de referencia ha sido de  $80 \pm 20$  fs [94], mientras que con el método de la molécula de ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> ha sido  $100 \pm 10$  fs. Aunque son valores compatibles, finalmente se ha tomado como referencia para la determinación del tiempo cero la medida del transitorio de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, ya que aporta mayor precisión en las medidas, como se ha mencionado en el Apartado 3.2.1.1, al medirse este transitorio de manera simultánea con el del fragmento que se estudia.

La Tabla 3.2 recoge los tiempos de reacción absolutos obtenidos experimentalmente para cada canal como promedios de varios conjuntos de medidas. Cada conjunto está constituido por una secuencia de imágenes del fragmento CH<sub>3</sub> en función del tiempo de retraso, donde se detecta también el ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> en las imágenes. Los errores mostrados corresponden a la desviación estándar de los distintos conjuntos de experimentos mostrados (se realizaron un total de 10 experimentos).



	$\tau_1$ / fs	$\tau_2$ / fs	$\tau_3$ / fs
$\text{CH}_3 (\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2}) \quad \tau_1$	100±10	60±6	155±15
$\text{CH}_3 (\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2}) \quad \tau_2$			
$\text{CH}_3 (\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2}) \quad \tau_3$			

**Tabla 3.2.** Tiempos de reacción  $\tau_i$  para los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detección REMPI de los fragmentos  $\text{CH}_3$  a 333.5 nm. Estos tiempos han sido obtenidos como promedio de 10 medidas, siendo así los errores que aparecen la desviación estándar del conjunto.

En resumen, se ha encontrado que, de los tres canales observados en este experimento, el más rápido es el que da lugar a  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , siendo su tiempo de reacción de  $\approx 60$  fs, seguido del canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2}) \approx 40$  fs más tarde. Finalmente, aparece el canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , siendo su tiempo de reacción de  $\approx 150$  fs.

Como síntesis, la Tabla 3.3 muestra los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm con detección del fragmento  $\text{CH}_3$  por REMPI (2+1) a 333.5 nm.

	EC del fragmento $\text{CH}_3$ en el CM / eV	$\beta$ asintótico	Tiempo de reacción absoluto, $\tau_i$ / fs
$\text{CH}_3 (\nu=0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$	1.16	1.89±0.05	100±10
$\text{CH}_3 (\nu=0) + \text{I}(^2P_{3/2})$	1.99	1.69±0.05	60±6
$\text{CH}_3 (\nu_1=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$	1.66	1.84±0.08	155±15

**Tabla 3.3.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm con detección resonante del fragmento  $\text{CH}_3$  por REMPI (2+1) a 333.5 nm (transiciones  $0_0^0$  y  $1_1^1$ ). EC: energía cinética.

### 3.2.2. Detección resonante del fragmento $\text{CH}_3$ vibracionalmente excitado en el modo *paraguas* ( $\nu_2=1,2$ )

Como ya se explicó en detalle en la Introducción de este Capítulo, en el proceso de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A se forma el fragmento  $\text{CH}_3$  mayoritariamente en el estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) frente a los modos de vibración excitados. Sin embargo, durante la disociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el estado  $^3Q_0$ , la estructura inicialmente piramidal que posee el  $\text{CH}_3$  en la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  pasa a ser una estructura plana en el fragmento  $\text{CH}_3$ . Este cambio estructural resulta en la excitación del modo vibracional de flexión simétrica  $\nu_2$ , conocido como modo tipo *paraguas*. En este Apartado se presentan los resultados relativos a la formación de  $\text{CH}_3$  excitado vibracionalmente en este modo.

### 3.2.2.1. Detalles experimentales

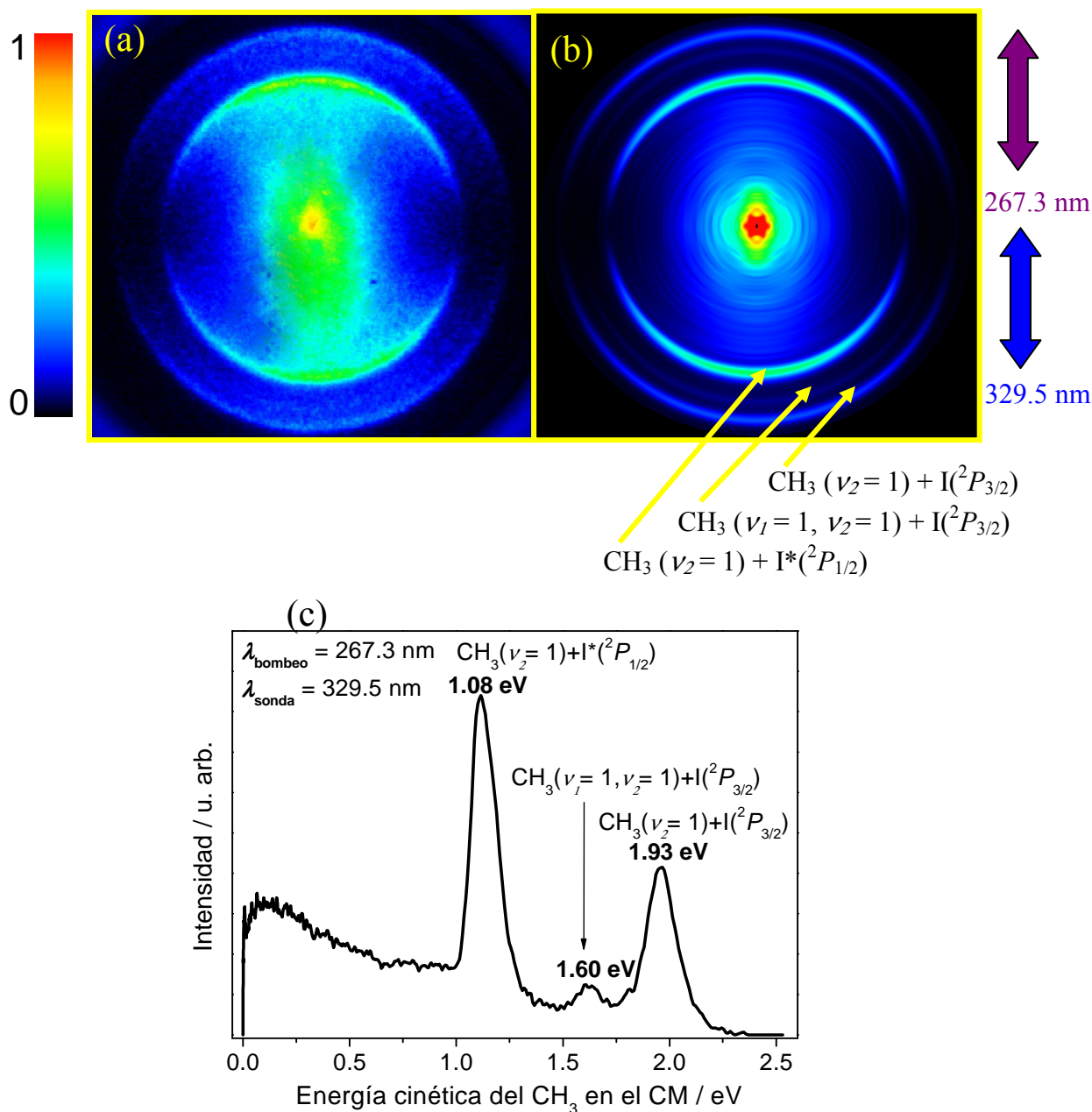
Todos los detalles experimentales son similares a los presentados en el Apartado 3.2.1.1, salvo que en este caso el láser de sonda se ha sintonizado para detectar los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ). Así, la longitud de onda de los pulsos láser de sonda se centra a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente, que corresponden a las ramas  $Q$  de las bandas  $2_1^1$  y  $2_2^2$  del fragmento CH<sub>3</sub> a través de la transición  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ ) por medio de un proceso REMPI (2+1). Estas longitudes de onda se consiguen mediante generación del cuarto armónico del haz *señal* del OPA sintonizada a 1318 nm y 1303 nm, respectivamente.

Las condiciones de expansión del gas, extracción y detección de iones, solapamiento espacial de los haces láser y optimización de las energías han sido las mismas que las descritas en el Apartado 3.2.1.1.

### 3.2.2.2. Resultados

La Figura 3.15 muestra una imagen medida y una imagen invertida utilizando el método pBasex del fragmento CH<sub>3</sub> obtenidas a un tiempo de retraso de 1 ps entre el pulso láser de bombeo a 267.3 nm y el pulso láser de sonda a 329.5 nm. Se muestra también la distribución de energía cinética de los fragmentos CH<sub>3</sub> en el CM correspondientes a dicha imagen. Como ya se ha mencionado anteriormente, esta longitud de onda de ionización es el centro de la rama  $Q$  de la banda  $2_1^1$  del fragmento CH<sub>3</sub>.

En la imagen invertida pueden observarse tres anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas, dos más intensos (el más externo y el más interno) y uno de intensidad menor (anillo central). Se observa, además, una señal de iones CH<sub>3</sub> sin estructura en el centro de la imagen. Estos iones CH<sub>3</sub> proceden de ionización disociativa de CH<sub>3</sub>I, mayoritariamente producida por el láser de bombeo (267.3 nm); su señal puede verse también en la distribución de energía cinética de la Figura 3.15c, donde aparece como una componente ancha que se extiende desde 0 eV hasta prácticamente 1.5 eV. Los anillos más interno y más externo de la imagen corresponden a los canales de fotodisociación CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), respectivamente, con energías cinéticas de 1.08 eV y 1.93 eV.



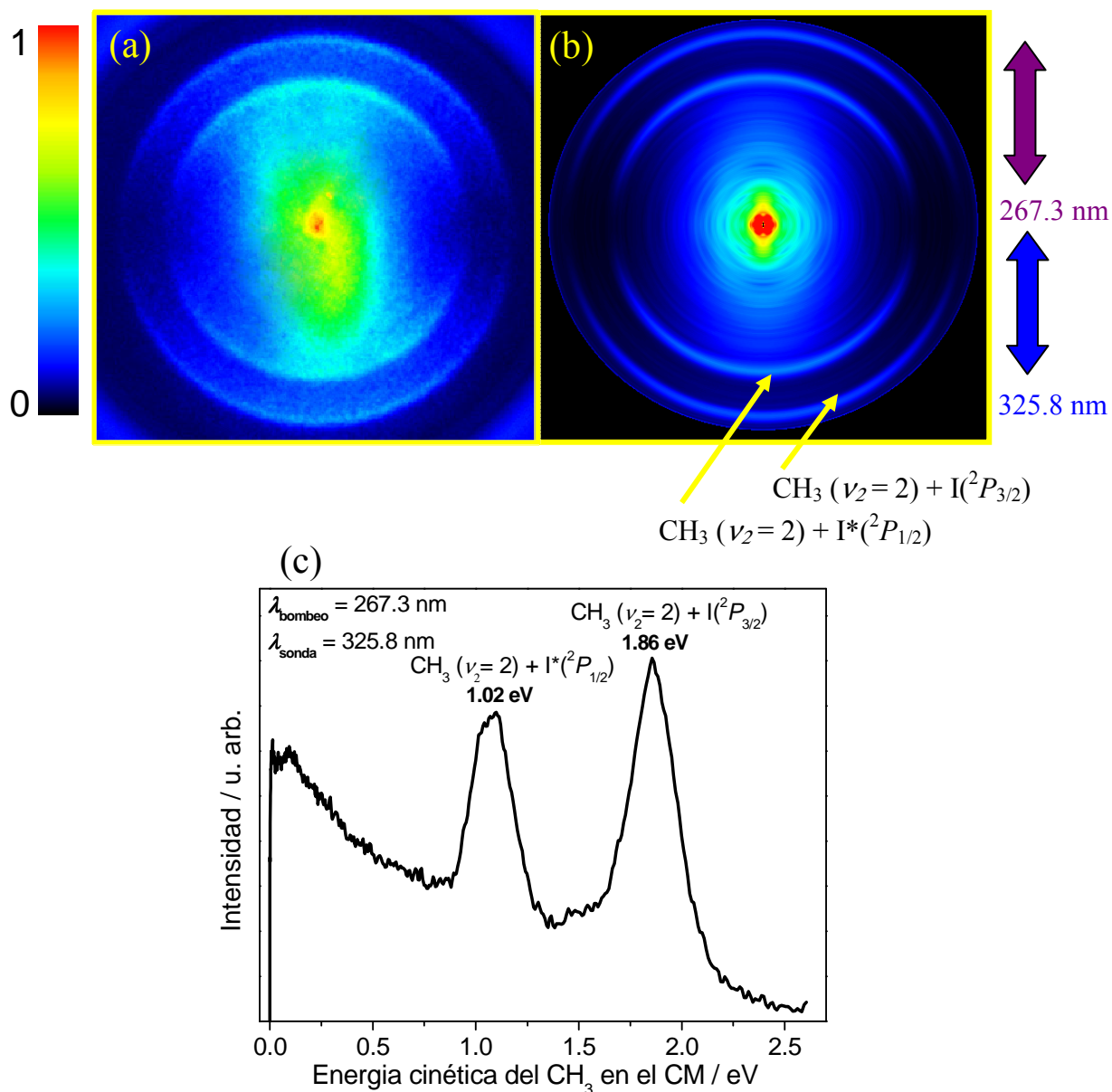
**Figura 3.15.** (a) Imagen medida del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  formado en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detectado por REMPI (2+1) a 329.5 nm. (b) Imagen invertida mediante el método pBasex. En esta imagen se indican los tres canales de fotodisociación correspondientes a los tres anillos observados. Las flechas bidireccionales a la derecha indican la polarización de los láseres de disociación y detección con respecto al plano de las imágenes. (c) Distribución de energía cinética de  $\text{CH}_3$  en el centro de masas detectado a 329.5 nm. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps.

Se pueden estimar los valores esperados de energía cinética traslacional de los fragmentos CH<sub>3</sub> para estos canales según  $E_T^{\text{CH}_3(\nu_2=1)} = (m_I/m_{\text{CH}_3\text{I}}) E_T$ , donde  $m_I$  es la masa del yodo,  $m_{\text{CH}_3\text{I}}$  es la masa de la molécula de CH<sub>3</sub>I y  $E_T$  es la energía traslacional total; esto es, la energía disponible ( $E_{\text{disp}}$ ) después de descontar las energías internas de los fragmentos, es decir, la energía vibracional del metilo y la energía de desdoblamiento espín-órbita del yodo ( $E_{\text{SO}}(I-I^*) = 0.943 \text{ eV}$ ) [45,102] para el canal que correlaciona con la formación de  $I^*(^2P_{1/2})$ . La energía disponible es  $E_{\text{disp}} = h\nu - D_0 = 4.65 \text{ eV} - 2.41 \text{ eV} = 2.24 \text{ eV}$ .

Para el cálculo de la energía interna de CH<sub>3</sub> no se considera la contribución de la energía rotacional ni de la molécula de partida ni de CH<sub>3</sub> ya que como se vio en el Apartado 2.2.3 tienen valores muy bajos. La frecuencia de vibración del modo *paraguas* es  $\nu_2 = 606 \text{ cm}^{-1}$  ( $h\nu_2 = 0.075 \text{ eV}$ ) [46]. Con estos valores, las energías cinéticas esperadas para los fragmentos CH<sub>3</sub> serán de 1.085 eV para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+ $I^*(^2P_{1/2})$  y de 1.928 eV para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+ $I(^2P_{3/2})$ . Este resultado corrobora la asignación realizada de estos dos canales de fotodisociación.

El tercer anillo, intermedio entre los dos anteriores y mucho más débil, puede ser asignado a fragmentos CH<sub>3</sub> que se forman excitados vibracionalmente en el estado ( $\nu_1=1, \nu_2=1$ ), y son detectados a través de la banda de combinación  $1_1^1 2_1^1$ . Por tanto, se trata de fragmentos CH<sub>3</sub> con excitación vibracional tanto en el modo de tensión simétrica ( $\nu_1$ ) como en el de flexión tipo *paraguas* ( $\nu_2$ ). La energía cinética observada para los fragmentos CH<sub>3</sub> en el CM correspondientes al anillo intermedio es de 1.60 eV. La diferencia energética de este anillo con el anillo más externo se corresponde con un cuanto de excitación en el modo de tensión simétrica  $\nu_1$  ( $h\nu_1 = 0.37 \text{ eV}$  [46]). La presencia de la banda de combinación ( $1_1^1 2_1^1$ ) ha sido observada experimentalmente tanto en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I como de CD<sub>3</sub>I por Li *et al.* [49,103]. Además, los fragmentos CH<sub>3</sub> formados en el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1, \nu_2=1$ )+ $I(^2P_{3/2})$  son ionizados mediante la transición REMPI (2+1)  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ )  $1_1^1 2_1^1$ , la cual está desplazada únicamente 0.4 nm hacia el rojo con respecto a la transición REMPI (2+1)  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ )  $2_1^1$ ; por tanto, el láser de sonda centrado a 329.5 nm y con una anchura de banda de 2.5 nm solapa simultáneamente con ambas transiciones.

La Figura 3.16 muestra una imagen medida y una imagen invertida mediante el método pBasex del fragmento CH<sub>3</sub>, medida a 1 ps de tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo (267.3 nm) y el pulso láser de sonda centrado a 325.8 nm para detectar CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), así como la distribución de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM correspondiente a dicha imagen. Tal como se indicó anteriormente, esta longitud de onda de ionización es el centro de la rama *Q* de la banda  $2_2^2$  del fragmento CH<sub>3</sub>.



**Figura 3.16.** (a) Imagen medida del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  formado en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detectados por REMPI (2+1) a 325.8 nm. (b) Imagen invertida mediante el método pBasex. En esta imagen se indican los dos canales de fotodisociación correspondientes a los dos anillos observados en las imágenes. Las flechas bidireccionales a la derecha indican la polarización de los láseres de disociación y detección con respecto al plano de las imágenes. (c) Distribución de energía cinética de  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  en el centro de masas. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps.

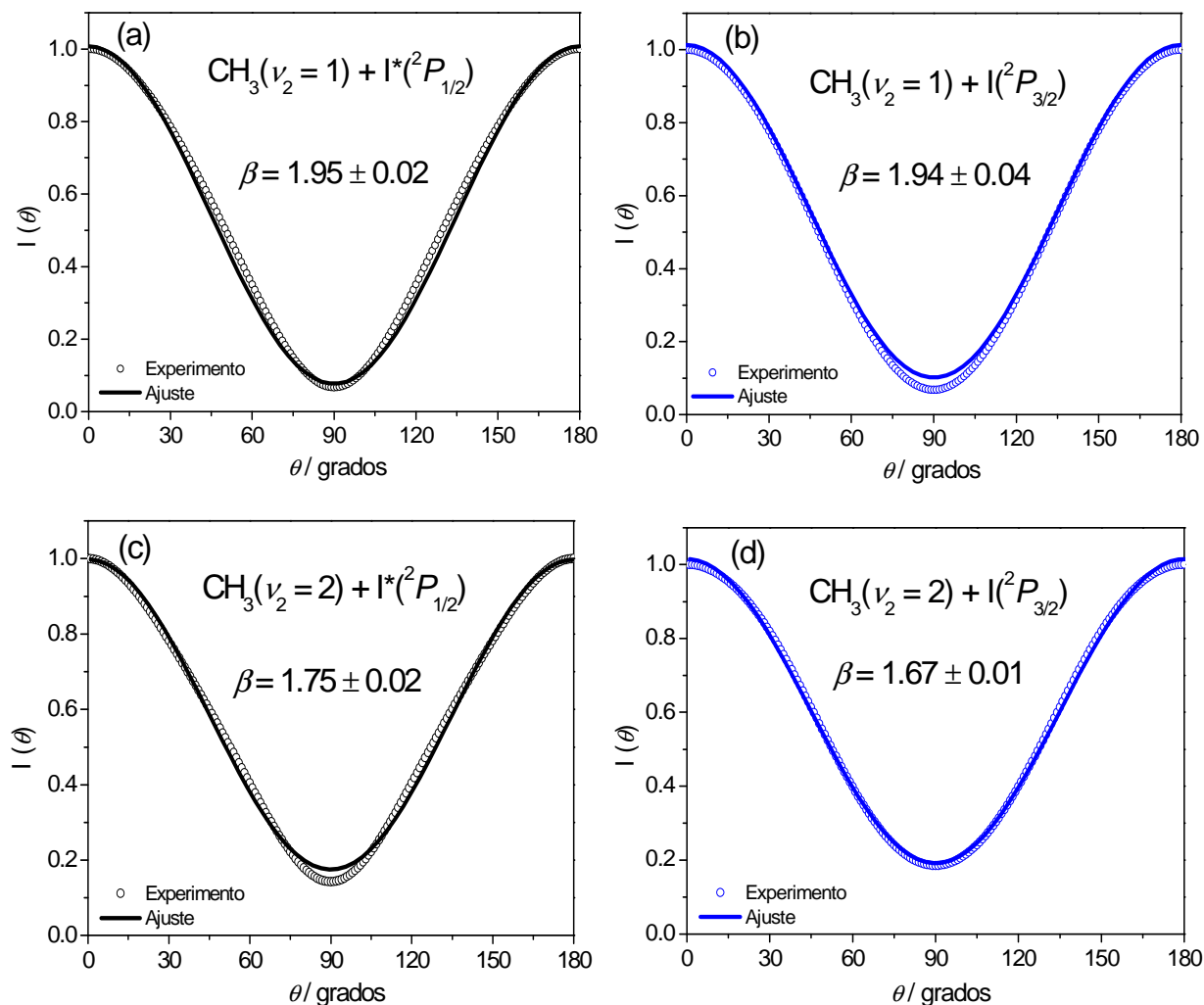
En la imagen invertida se aprecian dos anillos anisotrópicos correspondientes a dos transiciones paralelas y una señal de iones  $\text{CH}_3^+$  sin estructura en el centro de la imagen, procedente igualmente de procesos de ionización disociativa de  $\text{CH}_3\text{I}$ , mayoritariamente producidos por el pulso láser de bombeo. Estos iones  $\text{CH}_3^+$  aparecen en la distribución de

energía cinética como una contribución ancha desde 0 eV hasta prácticamente 2.5 eV. En el caso de la detección de radicales CH<sub>3</sub> con excitación vibracional en el modo *paraguas* (en  $\nu_2=1$  y especialmente en  $\nu_2=2$ ), la contribución relativa de esta componente a la señal total es mayor que en el caso de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en el estado vibracional fundamental, debido a la menor señal procedente de estos CH<sub>3</sub> con excitación vibracional. El anillo más interno de la imagen corresponde al canal de fotodisociación CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), mientras que el más externo se asigna al canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), con energías cinéticas de 1.02 eV y 1.86 eV, respectivamente. En este caso no se ha detectado un tercer anillo intermedio entre los dos anteriores. De manera análoga al cálculo realizado para los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ), se pueden estimar las energías cinéticas de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) en los canales mencionados, obteniéndose valores de 1.018 eV y 1.861 eV para los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), respectivamente, corroborando las asignaciones realizadas.

Es importante hacer notar que a medida que aumenta el grado de excitación en el modo  $\nu_2$  del CH<sub>3</sub>, la relación de intensidad entre los canales I( $^2P_{3/2}$ ) y I\*( $^2P_{1/2}$ ) aumenta considerablemente, como había sido descrito en la literatura con anterioridad. Esto está relacionado con una mayor excitación vibracional del CH<sub>3</sub> en el canal que correlaciona con I( $^2P_{3/2}$ ), es decir, el canal resultante del cruce no adiabático.

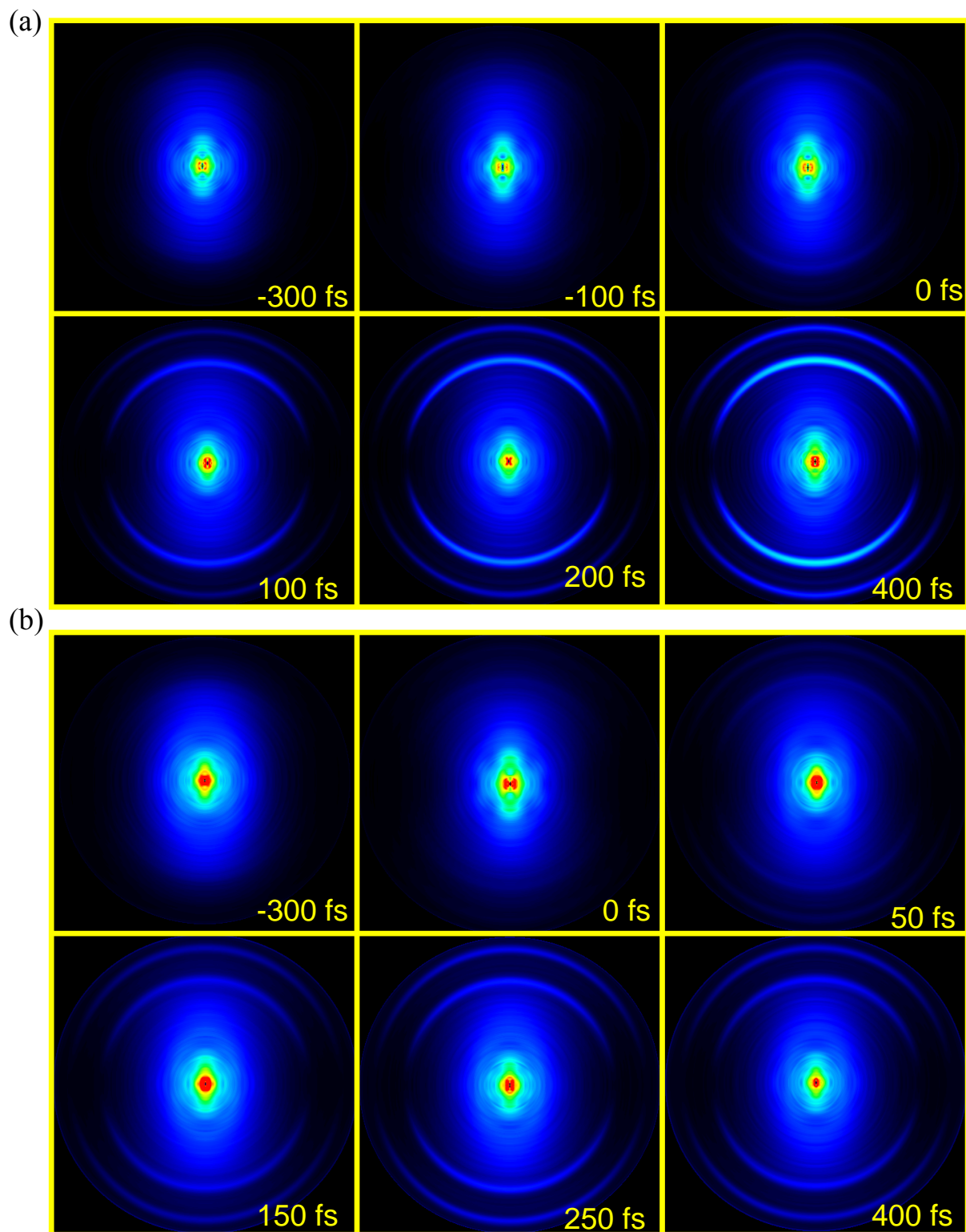
La Figura 3.17 muestra las distribuciones angulares obtenidas por integración radial para cada anillo de las imágenes de las Figuras 3.15 y 3.16. No se ha podido estudiar con claridad la distribución angular del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1, \nu_2=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), debido a la deficiente relación señal/ruido.

El procedimiento para la determinación de los tiempos de disociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A para los canales observados sigue las mismas pautas que el que se describió en el Apartado 3.2.1.2 para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ). Así, el primer paso consiste en medir una secuencia de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, de tal manera que se pueda resolver temporalmente dicho proceso.



**Figura 3.17.** Distribuciones angulares correspondientes a los canales de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm con detección de  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  en correlación con  $I(^2P_{3/2})$  y  $I(^2P_{1/2})$ . Los parámetros de anisotropía que se indican corresponden al ajuste de las distribuciones angulares experimentales (círculos) a la ecuación  $I(\theta) = (\sigma/4\pi)[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$  (línea continua). Los parámetros de anisotropía  $\beta$  encontrados se indican en el centro de cada panel.

La Figura 3.18 muestra las secuencias de imágenes invertidas para los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  detectados a 329.5 nm y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  detectados a 325.8 nm. Las secuencias mostradas son un extracto de los datos donde, típicamente, en un intervalo total de 1500 fs se toman 50 imágenes en intervalos de 30 fs.



**Figura 3.18.** Secuencias de imágenes del fragmento CH<sub>3</sub> invertidas mediante el método pBasex en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda para CH<sub>3</sub>( $v_2=1$ ) a 329.5 nm (a) y CH<sub>3</sub>( $v_2=2$ ) a 325.8 nm (b) correspondientes a las ramas Q de las transiciones  $2_1^1$  y  $2_2^2$ , respectivamente.



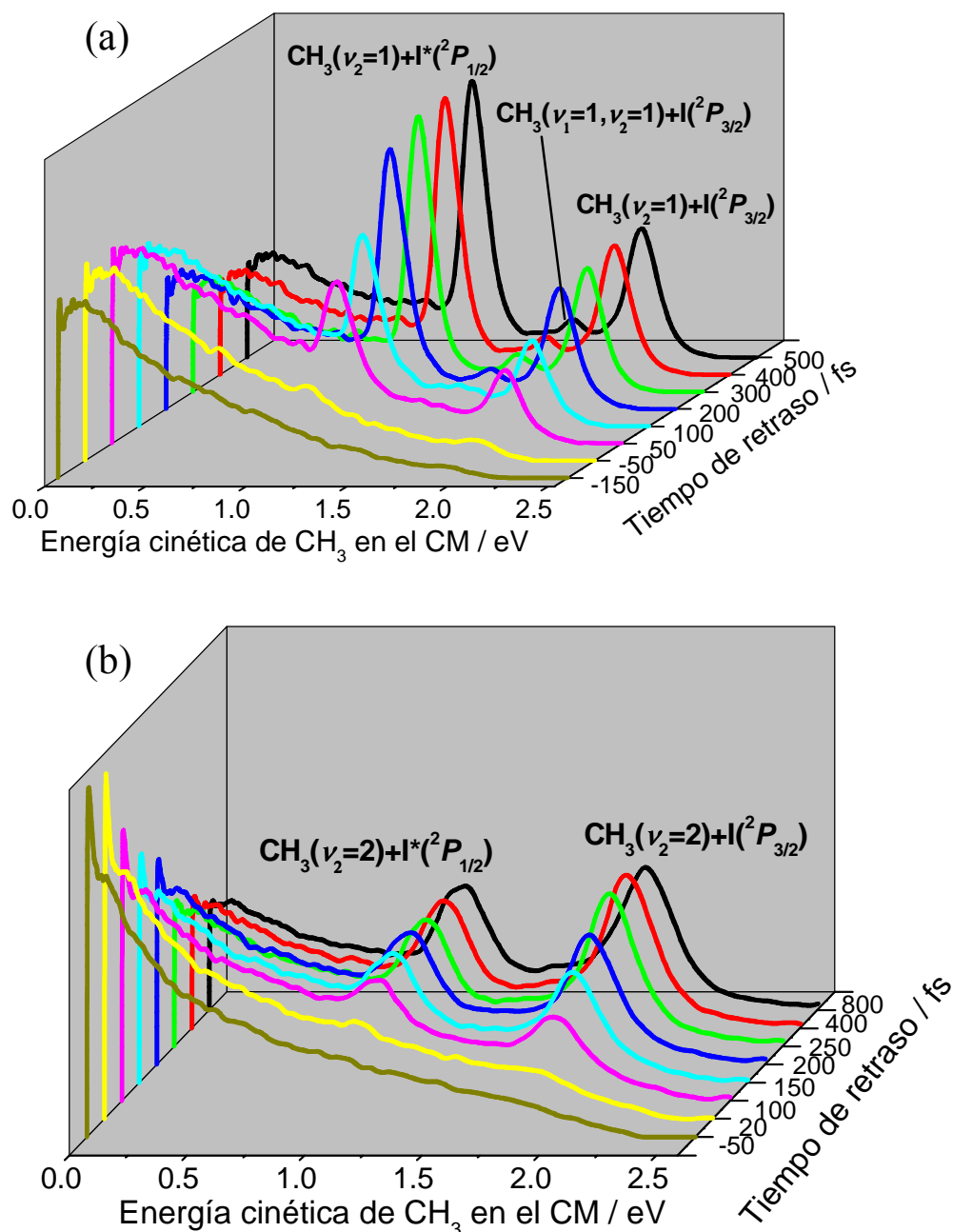
De manera similar a la secuencia de imágenes mostrada para el fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , las secuencias de imágenes de la Figura 3.18 presentan contribuciones a baja energía cinética, en el centro de las imágenes, que no varían con el tiempo de retraso. Esta señal de iones es debida a procesos multifotónicos producidos por la acción de ambos láseres, 267.3 nm (fotodisociación) y 329.5 nm o 325.8 nm (ionización), de manera independiente. Junto con ellas, puede observarse el fenómeno objeto de estudio: la aparición progresiva de anillos que indica la formación de canales de fotodisociación con energía cinética definida.

Al igual que en el caso de  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , el comportamiento angular de los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1,2)$  detectados a 329.5 nm y 325.8 nm no cambia con el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, pudiendo obtenerse unos valores del parámetro de anisotropía  $\beta$  asintóticos para el proceso. Los valores de  $\beta$  que se han obtenido como promedio de varios conjuntos de medidas se muestran en la Tabla 3.4. Estos valores no difieren en gran medida de los obtenidos para los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el proceso de fotodisociación para los mismos canales de fotodisociación.

	$\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$	$\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$
<b>Parámetro <math>\beta</math></b>	$1.97 \pm 0.02$	$1.97 \pm 0.02$
	$\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$	$\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}(^2P_{3/2})$
<b>Parámetro <math>\beta</math></b>	$1.78 \pm 0.03$	$1.65 \pm 0.03$

**Tabla 3.4.** Valores promedio del parámetro de anisotropía  $\beta$  asintótico para los canales de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm para fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$ . Los errores son la desviación estándar de un total de diez experimentos.

A continuación se presentan las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el CM obtenidas de la integración angular de las imágenes invertidas de la Figura 3.18. La Figura 3.19a corresponde a las distribuciones de energía cinética para el fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  a 329.5 nm y la Figura 3.19b muestra las del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  a 325.8 nm



**Figura 3.19.** Distribuciones de energía cinética de CH<sub>3</sub> en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda correspondientes a la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I a 267.3 nm con detección del fragmento CH<sub>3</sub>( $v_2=1$ ) a 329.5 nm (centro de la rama Q de la transición  $2_1^1$ ) (a), y del fragmento CH<sub>3</sub>( $v_2=2$ ) a 325.8 nm (centro de la rama Q de la transición  $2_2^2$ ) (b). En cada pico se indica el canal de fotodisociación asignado correspondiente.

Como se puede apreciar en la Figura 3.19, a medida que aumenta el tiempo de retraso, los picos correspondientes a los diferentes canales de fotodisociación comienzan a aparecer, hasta alcanzar un valor máximo y constante de intensidad. No se observan cambios en la posición o anchuras de los picos desde el comienzo hasta su formación

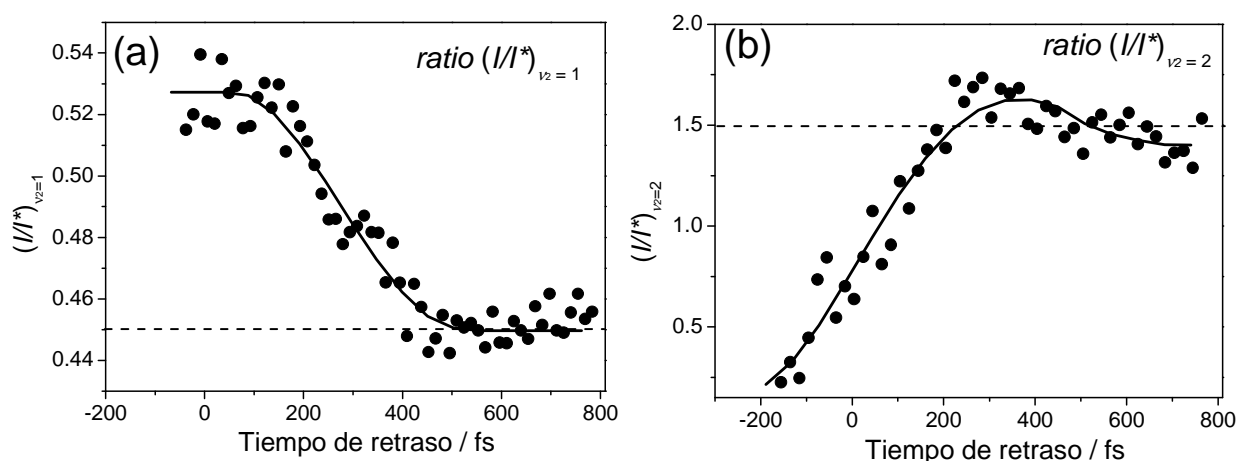
final, lo cual sucede aproximadamente a 350-400 fs, tiempo al cual la reacción se ha completado.

La integración de los picos de las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  en función del tiempo de retraso permite obtener el *ratio* entre los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{3/2})$ , pudiéndose así definir el *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$ . No se ha podido obtener el *ratio*  $(\nu_1=1, \nu_2=1/\nu_2=1)_1$  debido a la baja relación señal/ruido de la correspondiente banda de combinación. La Figura 3.20a muestra el *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Se observa una disminución del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$  a medida que aumenta el tiempo, al igual que lo observado para  $\text{CH}_3(\nu=0)$ . De nuevo, esta variación del *ratio* con el tiempo de retraso refleja el diferente comportamiento temporal de los correspondientes canales de fotodisociación. En este caso, el valor asintótico promedio del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1} = 0.45 \pm 0.08$  es sustancialmente mayor que el encontrado para su homólogo en el estado vibracional fundamental  $(I/I^*)_{\nu=0}$ . Además, así como el valor asintótico del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu=0}$  se encontraba en buen acuerdo con los publicados previamente, el valor del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$  obtenido en este trabajo es algo mayor a los valores publicados con anterioridad (0.30 en la Ref. [26], 0.20 en la Ref. [45] y 0.37 en la Refs. [25,30]).

Un procedimiento análogo realizado sobre las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  proporciona la relación entre los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{3/2})$  en función del tiempo de retraso,  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$ , que se muestra en la Figura 3.20b. Los valores del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$  varían desde 0.3, a un tiempo de retraso de -10 fs, hasta un valor final constante de  $\approx 1.5$  a 1 ps. Es importante resaltar que el comportamiento observado del *ratio* entre los canales de fotodisociación para los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  es de aumento con el tiempo de retraso, al contrario de lo medido para  $\text{CH}_3(\nu=0)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ . Más adelante se volverá sobre este punto, pero sirva en este momento indicar que este cambio de tendencia es reflejo de un cambio en el orden relativo de los tiempos de reacción de ambos canales.

El valor promedio del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$  asintótico para varios conjuntos de medidas es de  $1.48 \pm 0.21$ . Al igual que sucedía en las medidas del *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$ , las correspondientes medidas asintóticas para  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$  son superiores a las publicadas con anterioridad (1.1 en la Ref. [23] y 0.96 en la Ref. [45]), aunque la clara tendencia de aumento de este *ratio* con la excitación vibracional del  $\text{CH}_3$  en el modo paraguas sí se reproduce satisfactoriamente. Este aumento de los valores asintóticos para la relación  $(I/I^*)$  con la excitación vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ , siendo  $(I/I^*)_{\nu=0} = 0.11 \pm 0.02$ ,

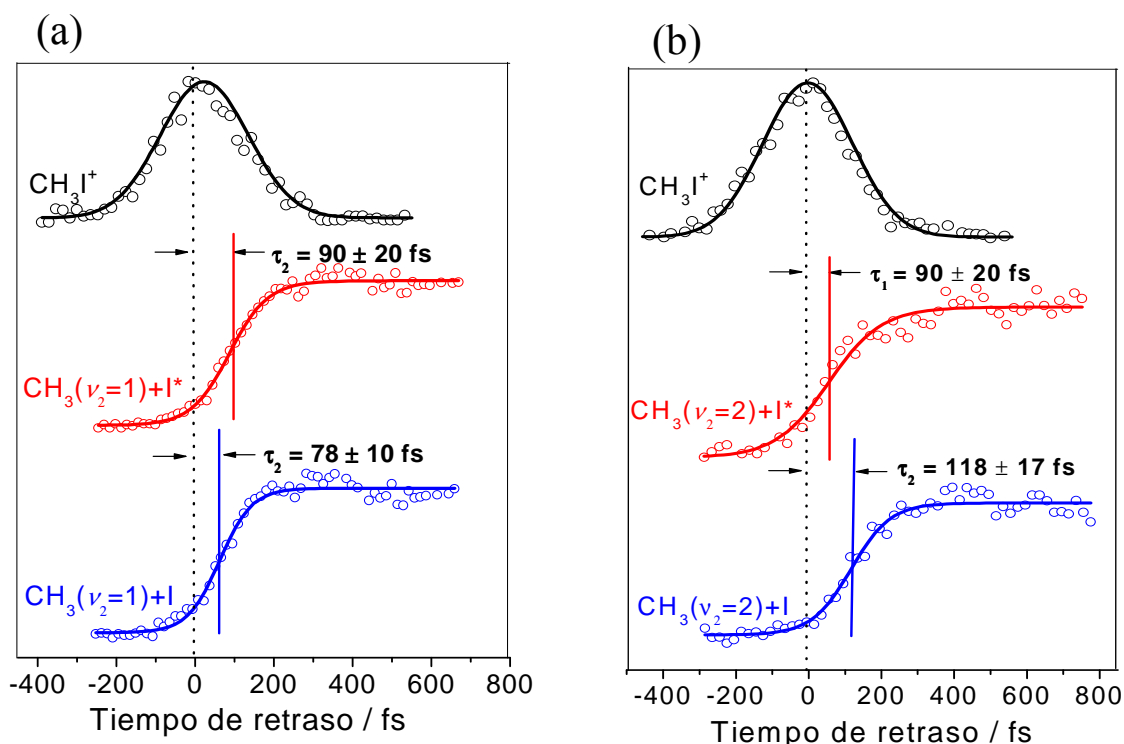
$(I/I^*)_{\nu_2=1} = 0.45 \pm 0.08$  y  $(I/I^*)_{\nu_2=2} = 1.48 \pm 0.21$ , es debido a la diferente población vibracional de los fragmentos CH<sub>3</sub> en cada uno de los dos canales de fotodisociación que correlacionan con  $I(^2P_{3/2})$  y con  $I(^2P_{1/2})$  [53]. Este tema será tratado en detalle en el Apartado 3.2.6.



**Figura 3.20.** Ratio experimental  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$  (a) y  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$  (b) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Los círculos son valores de los ratios experimentales. Se ha incluido una curva sólida como guía visual. Nótese el diferente comportamiento temporal de estos ratios debido a los diferentes tiempos de reacción relativos para los diferentes canales de fotodisociación. La línea punteada horizontal indica el valor del ratio promedio asintótico en cada caso.

Para la determinación de los tiempos de reacción se ha realizado la integración de cada uno de los picos de las distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1,2$ ) en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Los transitorios obtenidos se muestran en la Figura 3.21. La Figura muestra los transitorios para los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), ambos junto con el transitorio del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>. Los transitorios del ión padre se han ajustado de forma similar a lo descrito en el Apartado 3.2.1.2 con los parámetros  $\omega=250 \pm 20$  fs y  $\tau=30 \pm 10$  fs en ambos casos. En el caso del producto CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ), el canal más rápido sigue siendo el que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$ , al igual que sucedía en el caso del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), aunque esta vez en menor medida. Sin embargo, para el producto CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), el orden está invertido, siendo ahora el canal más rápido el que correlaciona con  $I(^2P_{1/2})$ . Este fenómeno ya se reflejó en el comportamiento temporal de los ratios entre canales en función del tiempo de retraso (véase la Figura 3.20). No se ha representado el transitorio correspondiente al canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1, \nu_2=1$ )+ $I(^2P_{3/2})$  de los experimentos en los que el fragmento CH<sub>3</sub> se detecta a 329.5 nm, debido a que la relación señal/ ruido no es suficientemente buena como para determinar el tiempo de reacción con precisión. El ajuste de los transitorios de los

fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  se realiza de forma similar a los del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  (véase el Apartado 3.2.1.2).



**Figura 3.21.** Transitorios de los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  (a) y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  (b) para cada uno de los canales de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm detectados mediante detección REMPI (2+1) a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente. Se presentan también los transitorios de la molécula ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en cada caso para la determinación del tiempo cero. Los tiempos de retraso de las Figuras 3.15 a 3.21 están referenciados a este tiempo cero. Los tiempos que aparecen en las figuras corresponden a valores promedio de varios conjuntos de medidas.

La Tabla 3.5 recoge los tiempos absolutos de reacción obtenidos para los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{3/2})$  como promedios de un conjunto de diez medidas.

		$\tau_1$ / fs	$\tau_2$ / fs
$\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$	$\tau_1$	$90 \pm 20$	$78 \pm 10$
$\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{3/2})$	$\tau_2$		
$\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$	$\tau_1$	$90 \pm 20$	$118 \pm 17$
$\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{3/2})$	$\tau_2$		

**Tabla 3.5.** Tiempos de reacción absolutos  $\tau_i$  para los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm para la detección resonante de los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$ . Los tiempos mostrados son el promedio de las medidas realizadas y sus errores son la desviación estándar de dicho promedio.

La Tabla 3.6 muestra un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en el estudio realizado del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1,2$ ) como producto de la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm.

	EC del fragmento CH <sub>3</sub> en CM / eV	parámetro de anisotropía, $\beta$	tiempos de reacción absolutos, $\tau_i$ / fs
CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=1$ )+I*( $^2P_{1/2}$ )	1.08	1.97±0.02	90±20
CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ )	1.93	1.97±0.02	78±10
CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=2$ )+I*( $^2P_{1/2}$ )	1.02	1.78±0.03	90±20
CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ )	1.86	1.65±0.03	118±17

**Tabla 3.6.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm, detectando los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) mediante REMPI (2+1) a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente. EC: energía cinética.

### 3.2.3. Comparación de resultados de fragmentos CH<sub>3</sub> con distinto grado de excitación vibracional

La Tabla 3.7 recoge los datos obtenidos en las Secciones 3.2.1 y 3.2.2 correspondientes a los experimentos de fotodisociación molecular del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm, tanto para detección selectiva de fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) mediante ionización REMPI (2+1) a 333.5 nm, como para detección selectiva de fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1,2$ ) con excitación vibracional en el modo de *paraguas* mediante ionización REMPI (2+1) a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente.

Lo más destacado de los resultados de esta Tabla es que a medida que aumenta la excitación vibracional del fragmento CH<sub>3</sub>, los tiempos absolutos de fotodisociación correspondientes al canal que correlaciona con I( $^2P_{3/2}$ ) aumentan, mientras que los tiempos correspondientes al canal que correlaciona con I\*( $^2P_{1/2}$ ) se mantienen aproximadamente constantes.

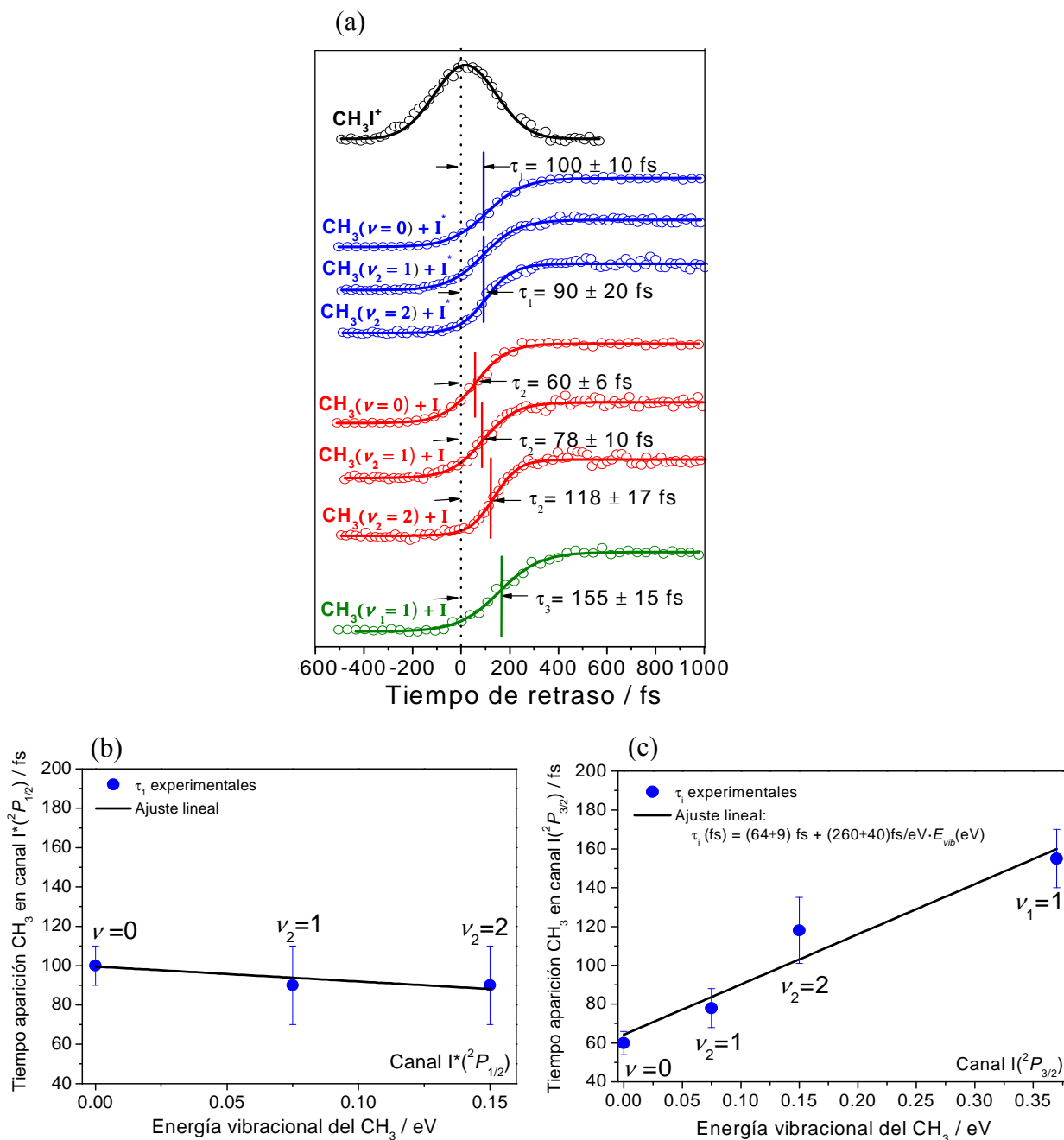
	$\lambda_{\text{sonda}} = 333.5 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{sonda}} = 329.5 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{sonda}} = 325.8 \text{ nm}$
$\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow$	$\text{CH}_3 (\nu=0) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3 (\nu=0) + \text{I}(^2P_{3/2})$ (2) $\text{CH}_3 (\nu_1=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ (3)	$\text{CH}_3 (\nu_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3 (\nu_2=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ (2)	$\text{CH}_3 (\nu_2=2) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3 (\nu_2=2) + \text{I}(^2P_{3/2})$ (2)
$\tau_1 / \text{fs}$	100±10	90±20	90±20
$\tau_2 / \text{fs}$	60±6	78±10	118±17
$\tau_3 / \text{fs}$	155±15	—	—
$t_c$ (1) / fs	75±13	66±7	74±16
$t_c$ (2) / fs	64±7	50±9	64±6
$t_c$ (3) / fs	73±22	—	—
ratio (I/I*)	0.11±0.02	0.45±0.08	1.48±0.21
$\beta$ (1)	1.89±0.05	1.97±0.02	1.78±0.03
$\beta$ (2)	1.69±0.05	1.97±0.07	1.65±0.03
$\beta$ (3)	1.84±0.08	—	—

**Tabla 3.7.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm, detectando los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$ ,  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  por REMPI (2+1) a 333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente. Se presentan los datos correspondientes a los tiempos de reacción absolutos,  $\tau_i$ , constantes de tiempo de subida,  $t_c$ , ratio (I/I\*) y valores del parámetro de anisotropía,  $\beta$ . Los datos mostrados son el promedio de los diferentes conjuntos de medidas y, por tanto, los errores son la desviación estándar de dicho conjunto.

Este efecto se pone de manifiesto con claridad en la Figura 3.22, que muestra conjuntamente todos los transitorios obtenidos en los Apartados 3.1.1 y 3.1.2, junto con el transitorio del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  medido simultáneamente en cada experimento (en este caso corresponde a uno de los experimentos con detección a 333.5 nm). Como puede observarse, los  $\text{CH}_3$  que se forman en correlación con  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  (transitorios azules) no cambian prácticamente su tiempo de reacción al cambiar el estado vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ . Sin embargo, aquellos que correlacionan con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  (transitorios rojos y verde) aumentan significativamente su tiempo de reacción a medida que aumenta la excitación vibracional.

Así mismo, en la Figura 3.22 se muestra el comportamiento temporal de los canales de fotodisociación que correlacionan con  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  en función de la energía vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ . Como puede apreciarse, el tiempo de reacción del canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  es mayor a medida que aumenta la energía vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ , mostrando una dependencia aparentemente lineal\*.

\* Nótese que se ha añadido en la figura el tiempo de reacción medido para el fragmento  $\text{CH}_3$  con un cuanto de excitación en el modo de tensión simétrica  $\nu_1 = 1$  que se mide accidentalmente a la longitud de onda del láser de sonda de 333.5 nm.



**Figura 3.22.** (a) Transitorios para todos los canales de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm medidos en este trabajo. (b) y (c) Representación del tiempo de reacción experimental (puntos azules) frente a la energía de vibración de los fragmentos CH<sub>3</sub> en el canal que correlaciona con la formación de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (b) y en el que correlaciona con la formación de I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (c). En el último caso se ha realizado un ajuste por mínimos cuadrados a una línea recta. Se indican los valores del ajuste para el canal I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) en la parte superior derecha del panel (c).

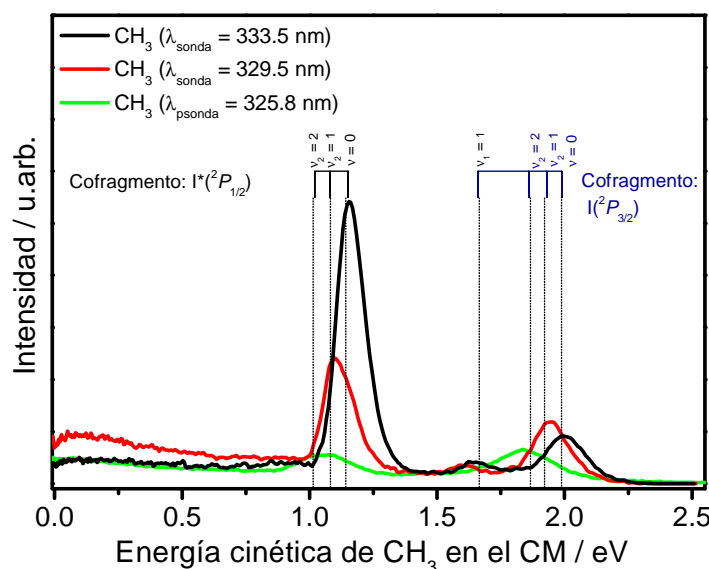
En el caso de los fragmentos CH<sub>3</sub> que se forman en correlación con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), el tiempo de reacción permanece prácticamente constante, independientemente del contenido de energía vibracional del fragmento CH<sub>3</sub>. La comparación detallada de los resultados



obtenidos en la detección de fragmentos  $\text{CH}_3$  con distintos grados de excitación vibracional se discutirá en detalle en el Apartado 3.2.4 de este Capítulo.

Por último, la Figura 3.23 muestra las distribuciones de energía cinética de los fragmentos  $\text{CH}_3$  en el CM detectados en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  a las tres longitudes de onda del láser de ionización empleadas (333.5 nm, 329.5 nm y 325.8 nm) y a un tiempo de retraso de 1 ps, junto con las correspondientes asignaciones a estados cuánticos vibracionales del fragmento  $\text{CH}_3$ . Las distribuciones de energía cinética han sido normalizadas considerando las poblaciones vibracionales medidas en la Ref. [53], siendo éstas para el canal que correlaciona con  $I^*(^2P_{1/2})$ ,  $v_2=0:1:2$ , 0.64:0.31:0.05, y para el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$ ,  $v_2=0:1:2:3:4$ , 0.26:0.29:0.21:0.09:0.03 y  $(v_1+v_2)=(1+0):(1+1)$ , 0.03:0.07.

Como puede verse, a medida que aumenta la excitación vibracional en el modo  $v_2$ , los picos en la distribución de energía cinética se desplazan como corresponde hacia energías cinéticas menores, dada la mayor contribución de energía vibracional en el  $\text{CH}_3$ . Es también evidente el cambio en el *ratio* asintótico ( $I/I^*$ ) para los diferentes estados vibracionales, lo que está de acuerdo con los resultados de la Tabla 3.7.



**Figura 3.23.** Distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el centro de masas para 1 ps de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de  $\text{CH}_3(v=0)$  (curva negra),  $\text{CH}_3(v_2=1)$  (curva roja) y  $\text{CH}_3(v_2=2)$  (curva verde), junto con las asignaciones correspondientes a los diferentes estados vibracionales para los canales que correlacionan con  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ . Se incluye así mismo el  $\text{CH}_3$  formado en los estados  $v_1=1$  y  $v_1=1+v_2=1$ . Las curvas para  $\text{CH}_3$  han sido normalizadas con respecto a las fracciones de población relativas publicadas en la Ref. [53] (véase el texto).

### 3.2.4. Detección resonante de los fragmentos I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)

La segunda parte del estudio de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm a través de procesos de ionización resonante de los fragmentos ha consistido en la utilización de un pulso láser de ionización (sonda) para detectar resonantemente el átomo de I tanto en su estado fundamental, I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), como en el estado espín-órbita excitado, I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>). En la región cercana a 300 nm existe una serie de transiciones REMPI a dos fotones de ambos estados electrónicos del yodo que se recogen en la Tabla 3.8 [45].

Estado del Iodo	$\lambda_{\text{sonda}}/\text{nm}$	Estado intermedio	Fuerza de línea de dos fotones
I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	303.68	$6p^4P_{1/2}$	4.37
I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	304.02	$6p^4D_{1/2}$	0.90
I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	304.55	$6p^4D_{7/2}$	5.18
I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	304.67	$6p^4D_{1/2}$	1.00
I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	305.57	$6p^4P_{3/2}$	2.00
I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	306.73	$6p^4D_{3/2}$	1.63

**Tabla 3.8.** Líneas del espectro REMPI (2+1) para I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>). Los datos han sido tomados de la Ref. [45].

En los experimentos con detección resonante del fragmento yodo en el proceso de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm se han utilizado dos longitudes de onda de ionización: 304.5 nm y 306.7 nm. Como se verá más adelante, centrando el láser de sonda a la longitud de onda de 304.5 nm (FWHM 2.5 nm) se detectan de manera resonante tanto el fragmento I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), por REMPI (2+1) a través de los tres estados intermedios  $6p^4P_{1/2}$ ,  $6p^4D_{7/2}$  y  $6p^4D_{1/2}$ , como el fragmento I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), por REMPI (2+1) a través de transiciones a los estados  $6p^4D_{1/2}$  y  $6p^4P_{3/2}$ . En cambio, centrando el láser de sonda a 306.7 nm (FWHM 2.5 nm), es posible detectar únicamente el fragmento I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) por REMPI (2+1) a través de los estados  $6p^4P_{3/2}$  y  $6p^4D_{3/2}$ . Así, seleccionando adecuadamente la longitud de onda del láser de sonda es posible distinguir entre la detección resonante de los dos estados espín-órbita del átomo de I de manera conjunta ( $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm) y la detección resonante exclusiva de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) ( $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm).

#### 3.2.4.1. Detalles experimentales

Las dos longitudes de onda del láser de sonda empleadas en este estudio (304.5 nm y 306.7 nm) se consiguen a partir del cuarto armónico del haz *señal* del amplificador óptico paramétrico (OPA) sintonizado a 1218 nm y 1227 nm, respectivamente.

En este caso, los experimentos se han realizado expandiendo  $\text{CH}_3\text{I}$  (Aldrich, pureza 99.5%) desde un burbujeador metálico a  $-10^\circ\text{C}$  (baño de hielo/sal) con Ar como gas transportador a la presión final de 3 bar, a través de la válvula piezoeléctrica con pulsos de  $45\ \mu\text{s}$  de tiempo de apertura y 1 kHz de frecuencia de repetición. El retraso entre el pulso de gas y el pulso láser de bombeo es seleccionado de tal forma que en la zona de interacción de los pulsos láser con el haz molecular la formación de agregados de *van der Waals* sea minoritaria.

Estos experimentos se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre (TOF) de 50 cm descrita en el Capítulo 2. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido la relación  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.79$  V (con  $V_{\text{repulsora}}=5200$  V). En estas condiciones, la llegada de los iones  $\text{I}^+$  al detector se produce  $\approx 7\ \mu\text{s}$  más tarde que la llegada del láser. Se empleó, por tanto, una puerta temporal centrada en  $7\ \mu\text{s}$  y con 100 ns de anchura en el detector MCP para detectar este ión. Al mantenerse los mismos voltajes de extracción, la calibración del detector que relaciona píxel-energía cinética es idéntica a la correspondiente a los iones  $\text{CH}_3^+$  (ver Apartado 2.2.3)

En la detección de iones  $\text{I}^+$  no ha sido posible la determinación del tiempo cero mediante el registro de imágenes de  $\text{I}^+$  junto con la señal de  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , ya que en este caso la molécula ión padre se sitúa en una región de la imagen que solapa con la señal de  $\text{I}^+$ . En su lugar, se ha utilizado un método alternativo que será descrito en detalle más adelante.

La optimización de las condiciones de enfoque y solapamiento espacial de los pulsos láser de bombeo y sonda dentro de la cámara de ionización ha seguido el mismo procedimiento descrito en el Apartado 2.1.6 para la detección de fragmentos  $\text{CH}_3$ , así como la elección de las potencias adecuadas para los pulsos láser de bombeo y sonda.

### 3.2.4.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  mediante pulsos láser de femtosegundos en un esquema de bombeo y sonda, detectando átomos de I, tanto en su estado fundamental,  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , como en su estado excitado espín-órbita,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , por medio de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones.

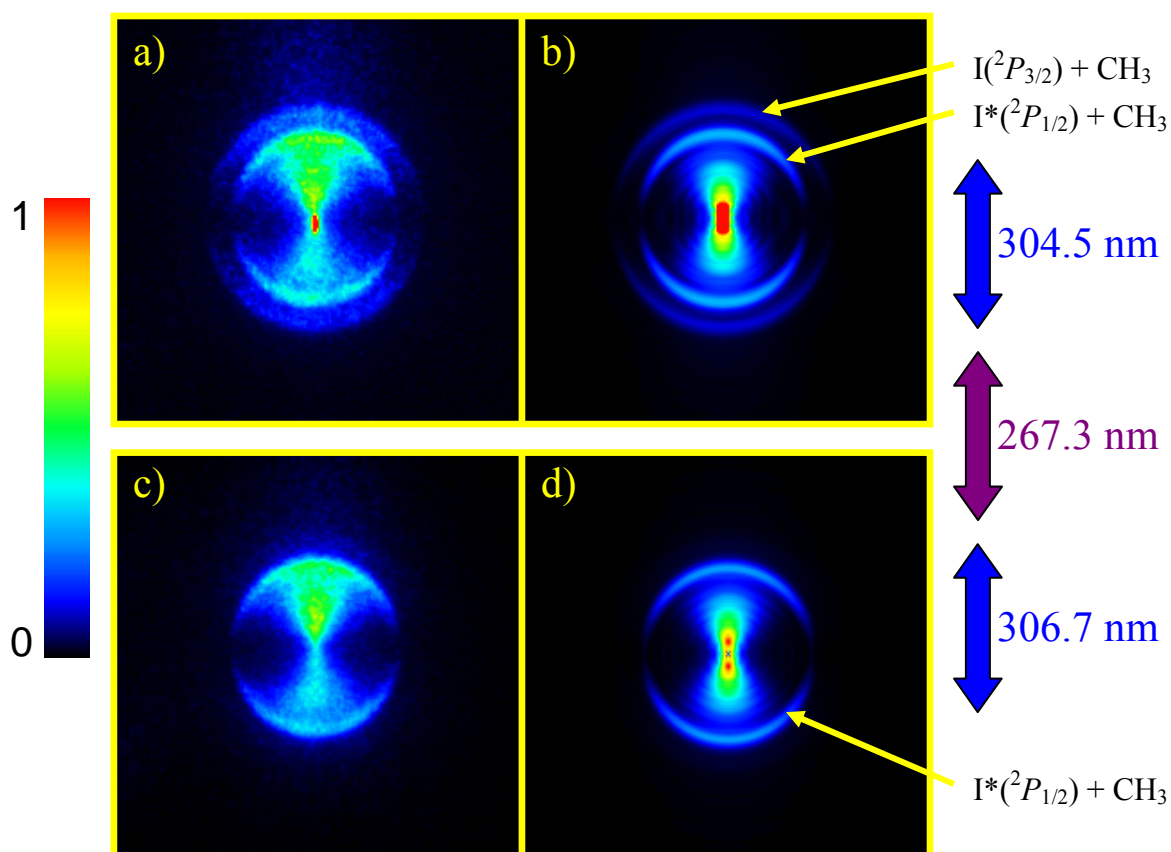
La Figura 3.24 muestra las imágenes medidas y sus correspondientes imágenes invertidas mediante el método pBasex para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5\ \text{nm}$  (paneles (a) y (b), respectivamente) y para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7\ \text{nm}$  (paneles (c) y (d), respectivamente) tomadas a 1

ps de tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo a 267.3 nm y el láser de sonda a 304.5 nm o 306.7 nm.

En la imagen de la Figura 3.24b se observan dos anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas. Se aprecia también una distribución anisotrópica de iones que se extiende desde el centro de la imagen hasta solapar con los anillos. Esta señal corresponde a iones I<sup>+</sup> procedentes de ionización disociativa del CH<sub>3</sub>I, fundamentalmente debida a los pulsos láser de fotodisociación a 267.3 nm. A pesar de que esta estructura de iones I<sup>+</sup> solapa con los anillos, estos son perfectamente identificables. El anillo más interno se asigna al canal I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+CH<sub>3</sub> y el más externo al canal I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)+CH<sub>3</sub>. Estas imágenes pueden compararse con las obtenidas por otros autores a la misma longitud de onda de fotólisis, en torno a 266 nm, como por ejemplo las de la Ref. [48] por Aguirre y Pratt, en la que la ionización de los fragmentos I se realizó con un fotón en la región de VUV en torno a ≈118.7 nm en el régimen de pulsos de nanosegundos. Es importante hacer notar que, a diferencia de lo que ocurría para CH<sub>3</sub>, para el cual los canales (que correlacionan con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)) se reflejaban únicamente como distintas energías cinéticas en la observación de una única especie (por ejemplo, CH<sub>3</sub>(ν=0)), en el caso de la detección de yodo, se detectan dos especies distintas (I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)) a través de diferentes transiciones. Este hecho tiene implicaciones que serán analizadas más adelante.

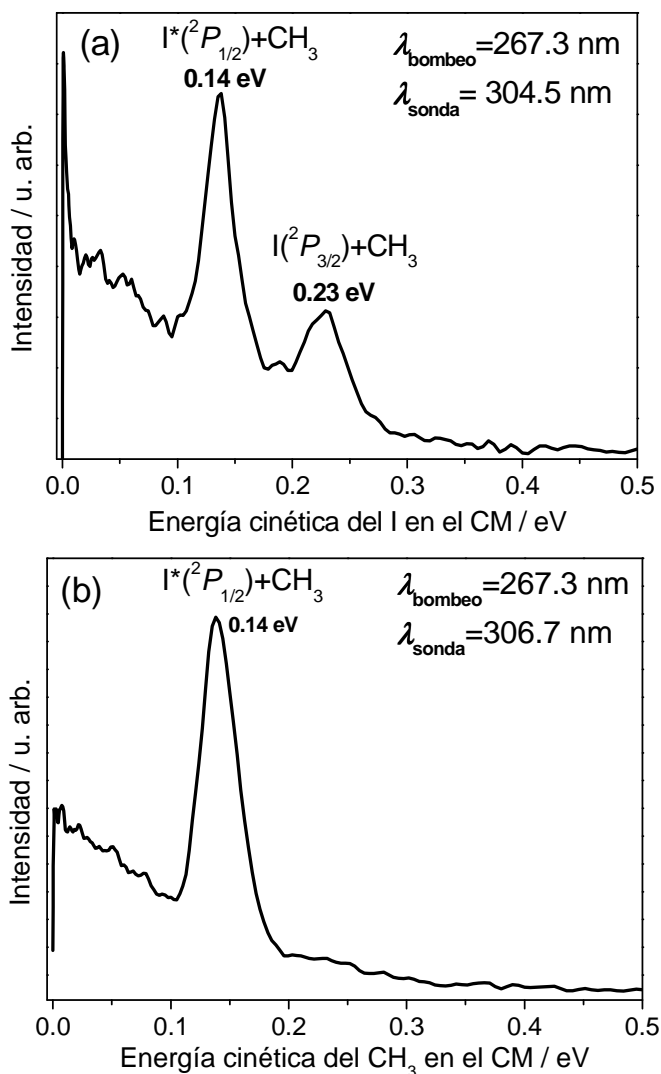
En la imagen de la Figura 3.24d se observa únicamente un anillo anisotrópico correspondiente a una transición paralela. Se puede observar también una distribución de iones anisotrópica que corresponde a iones I<sup>+</sup> formados por ionización disociativa de la molécula de CH<sub>3</sub>I que se extiende desde el centro de la imagen hasta el anillo. Estos últimos son igualmente generados mayoritariamente por los pulsos láser de bombeo. El anillo observado en la imagen corresponde a fragmentos I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) formados en el canal de disociación I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+CH<sub>3</sub>.

La Figura 3.24 muestra la posibilidad de discriminar entre los fragmentos I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) formados en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I, tanto a través de la elección de la longitud de onda del láser de sonda como a partir de las energías cinéticas asociadas a cada uno de ellos.



**Figura 3.24.** (a) y (c) Imágenes medidas de los fragmentos I formados en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detectados por REMPI (2+1) a 304.5 nm (a) y 306.7 nm (c). (b) y (d) Imágenes invertidas mediante el método pBasex. Se indican los anillos pertenecientes a los fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  correspondientes a los canales de fotodisociación detectados en cada caso. Las flechas bidireccionales azules a la derecha indican la polarización del láser de detección en cada caso. La flecha bidireccional morada indica la polarización del láser de disociación. Todas las polarizaciones están indicadas con respecto al plano de las imágenes. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en todos los casos.

La Figura 3.25 muestra las distribuciones de energía cinética de los fragmentos I en el CM detectados mediante  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (Figura 3.25a) y  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm (Figura 3.25b), donde se pueden apreciar los picos correspondientes a los anillos de las imágenes de la Figura 3.24. Como puede verse, el fragmento  $\text{I}(^2P_{3/2})$  aparece a 0.23 eV (Figura 3.25a) mientras que el fragmento  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  aparece a 0.14 eV, independientemente de la longitud de onda utilizada en la detección (Figuras 3.25a y 3.25b).



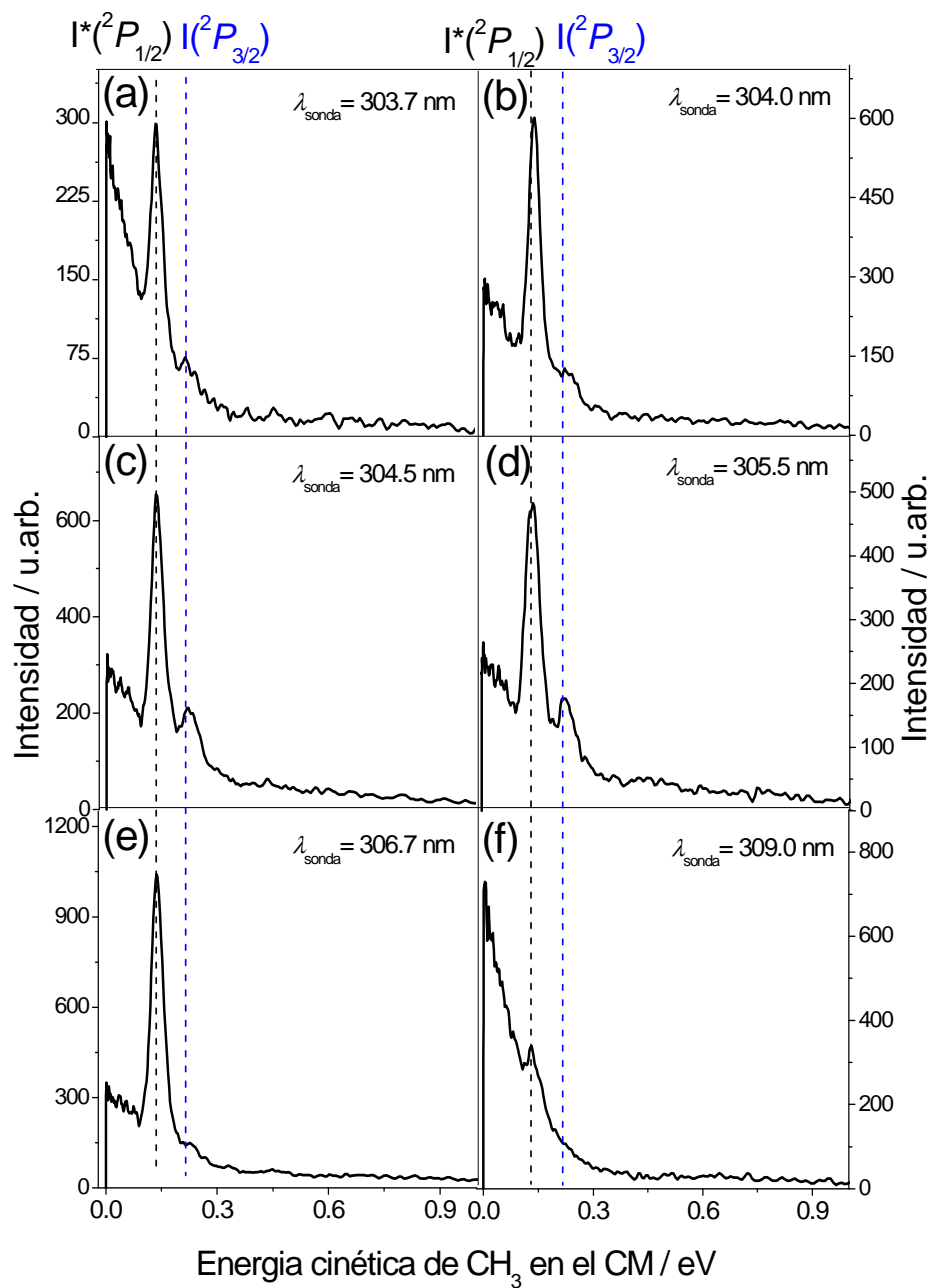
**Figura 3.25.** Distribuciones de energía cinética del átomo de yodo en el centro de masas procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A para  $\lambda_{\text{sonda}} = 304.5 \text{ nm}$  (a) y  $\lambda_{\text{sonda}} = 306.7 \text{ nm}$  (b). El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en ambos casos.

Los valores esperados de energía cinética para los fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  formados en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A, se pueden calcular según  $E_T^I = (m_{\text{CH}_3} / m_{\text{CH}_3\text{I}}) E_T$ , donde  $m_{\text{CH}_3}$  es la masa del co-fragmento CH<sub>3</sub>,  $m_{\text{CH}_3\text{I}}$  es la masa de la molécula de CH<sub>3</sub>I y  $E_T$  es la energía cinética total. Así, las energías cinéticas esperadas para  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$ , en los canales  $I^*(^2P_{1/2}) + CH_3$  y  $I(^2P_{3/2}) + CH_3$ , son 0.135 eV y 0.234 eV, respectivamente, valores que corroboran las asignaciones realizadas. Aparece además en las distribuciones de energía cinética una componente ancha a energías cinéticas bajas que se extiende desde 0 eV hasta 0.3 eV, correspondiente a iones  $I^+$  procedentes muy probablemente de ionización disociativa.

La detección de átomos de yodo en ambos canales  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$  y  $I(^2P_{3/2})+CH_3$ , implica la detección de fragmentos I cuyos co-fragmentos  $CH_3$  se encuentran tanto en el estado vibracional fundamental como vibracionalmente excitados. Esto implica que existe una distribución en las energías cinéticas, de modo que los picos de  $I(^2P_{3/2})$  son más anchos que los correspondientes picos en las distribuciones de los fragmentos de  $CH_3$  seleccionados vibracionalmente.

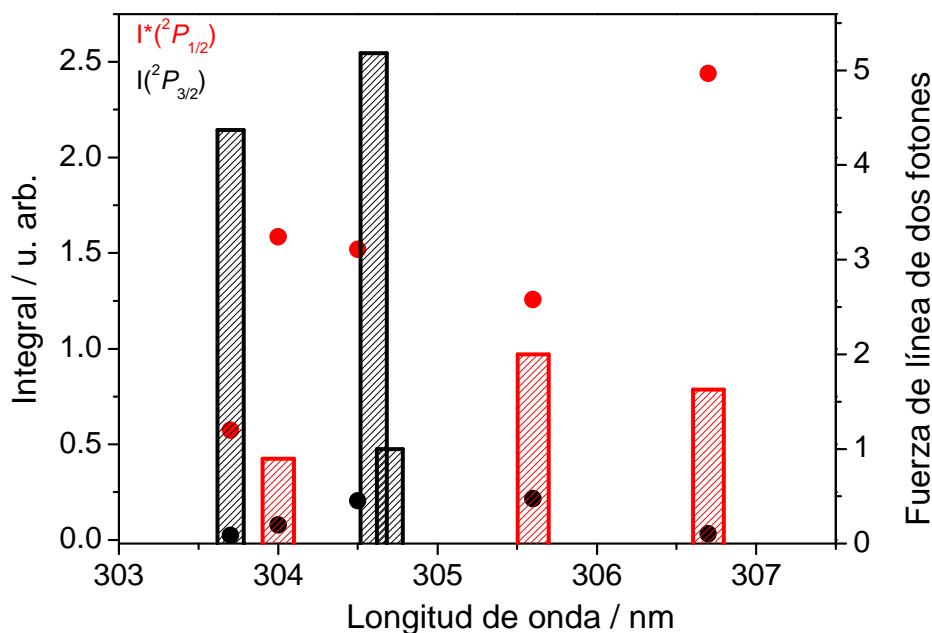
A continuación, se presentan en la Figura 3.26 una serie de distribuciones de energía cinética en el CM del átomo de yodo asintóticas tomadas con el láser de sonda sintonizado en una serie de valores en la región de 300-310 nm, donde se encuentran las transiciones resonantes a dos fotones descritas anteriormente. Como puede apreciarse en la Figura 3.26, se detecta siempre con mayor eficiencia el  $I^*(^2P_{1/2})$ , dado su mayor rendimiento cuántico. Así, es posible detectar únicamente  $I^*(^2P_{1/2})$  (a 306.7 nm) o ambos,  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ , simultáneamente (a 304.5 nm), pero no se ha encontrado una longitud de onda que permita la detección selectiva de  $I(^2P_{3/2})$ . Es interesante comprobar que se dispone de un alto grado de control en la detección selectiva de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  aún cuando el pulso láser de sonda, centrado tanto a 304.5 nm como a 306.7 nm, tiene un ancho de banda de 2.5 nm (FWHM) que cubre con creces todo el intervalo de longitudes de onda donde aparecen estas transiciones REMPI (2+1) tanto para  $I(^2P_{3/2})$  como para  $I^*(^2P_{1/2})$ .

Este comportamiento puede verse con mayor claridad en la Figura 3.27, en la cual se ha representado la integral de los picos correspondientes a  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  de las distribuciones de energía cinética de la Figura 3.26 junto con las fuerzas de línea de las transiciones para  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  (Tabla 3.8)



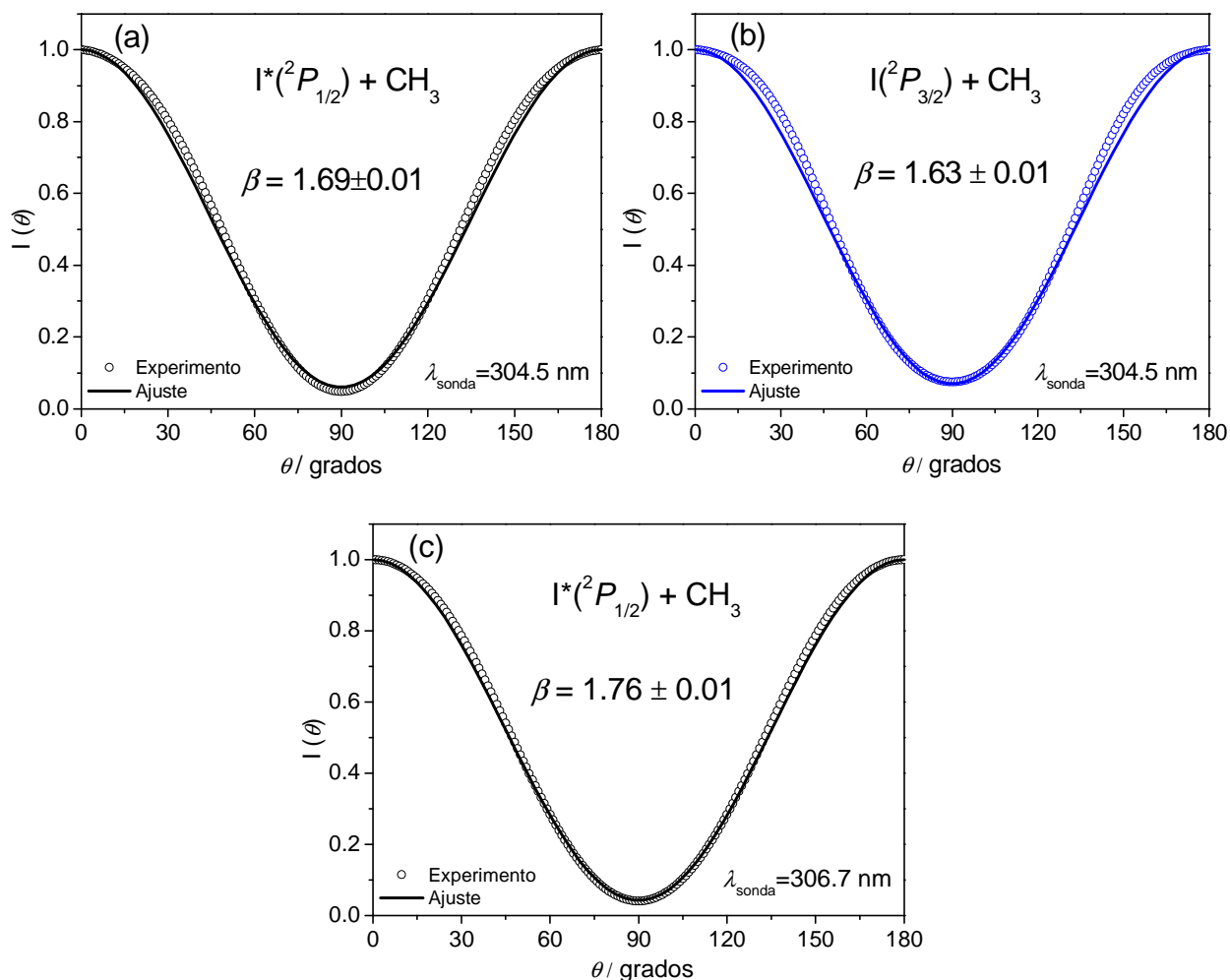
**Figura 3.26.** Distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM para diferentes longitudes de onda resonantes con los fragmentos I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>).





**Figura 3.27.** (puntos) Integral de los picos correspondientes a  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  de las distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM en función de la longitud de onda central del láser de ionización en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A. (barras) Fuerzas de línea de las transiciones a dos fotones[45].

Se procederá a continuación a presentar las distribuciones angulares de los anillos anisotrópicos correspondientes a las transiciones paralelas de las Figuras 3.24b y 3.24d, que se muestran en la Figura 3.28. Los valores del parámetro de anisotropía  $\beta$  encontrado para los fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm son  $\beta=1.69\pm0.01$  y  $\beta=1.63\pm0.01$ , respectivamente. Para el fragmento  $I^*(^2P_{1/2})$  a  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm es  $\beta=1.76\pm0.01$ . Debe tenerse en cuenta que en la obtención de las distribuciones angulares de la Figura 3.22 no ha podido descontarse la contribución de iones  $\text{I}^+$  procedentes de procesos de ionización disociativa, que solapa con los anillos. Es presumible, sin embargo, que esta contribución no sea demasiado importante, ya que la intensidad de esta señal de fondo es relativamente pequeña. Los buenos ajustes de la función  $I(\theta)$  son una indicación adicional en este sentido.



**Figura 3.28.** (a) y (b) Distribuciones angulares correspondientes a los canales de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A observados en la detección del átomo de I a  $\lambda_{\text{sonda}} = 304.5 \text{ nm}$ ; se indica cada canal en el centro de la Figura, así como el valor de parámetro  $\beta$ . (c) Distribución angular del canal correspondiente a la detección de I\* a  $\lambda_{\text{sonda}} = 306.7 \text{ nm}$ . Los valores del parámetro de anisotropía que se indican corresponden al ajuste de las distribuciones angulares experimentales (círculos) a la ecuación  $I(\theta) = (\sigma/4\pi)[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$  (línea continua). Los errores que se indican son los errores de ajuste para esa distribución angular. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en los tres casos.

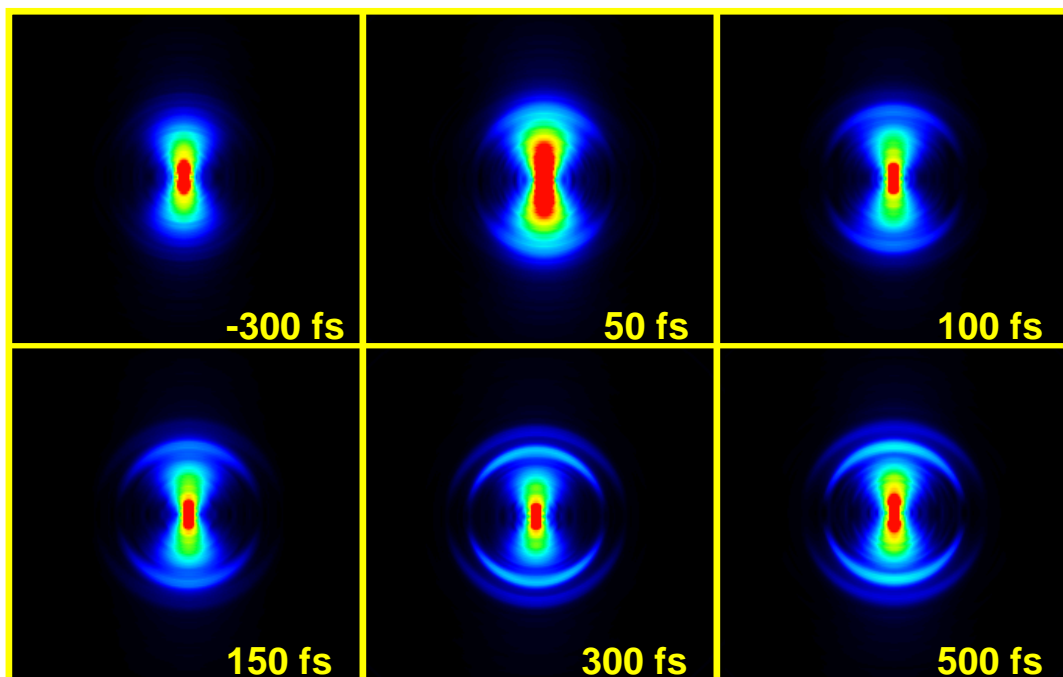
Las distribuciones angulares de los fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  detectados tanto de manera conjunta a  $\lambda_{\text{sonda}} = 304.5 \text{ nm}$ , como la del fragmento  $I^*(^2P_{1/2})$  ionizado independientemente a  $\lambda_{\text{sonda}} = 306.7 \text{ nm}$ , no varían con el tiempo de retraso, pudiéndose definir unos valores de  $\beta$  asintóticos promedio. Dichos valores se presentan en la Tabla 3.9.

	$\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$ $\beta$ asintótico	$\lambda_{\text{sonda}}=306.7 \text{ nm}$ $\beta$ asintótico
$\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$	$1.74\pm0.07$	$1.78\pm0.08$
$\text{I}(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$	$1.63\pm0.08$	—

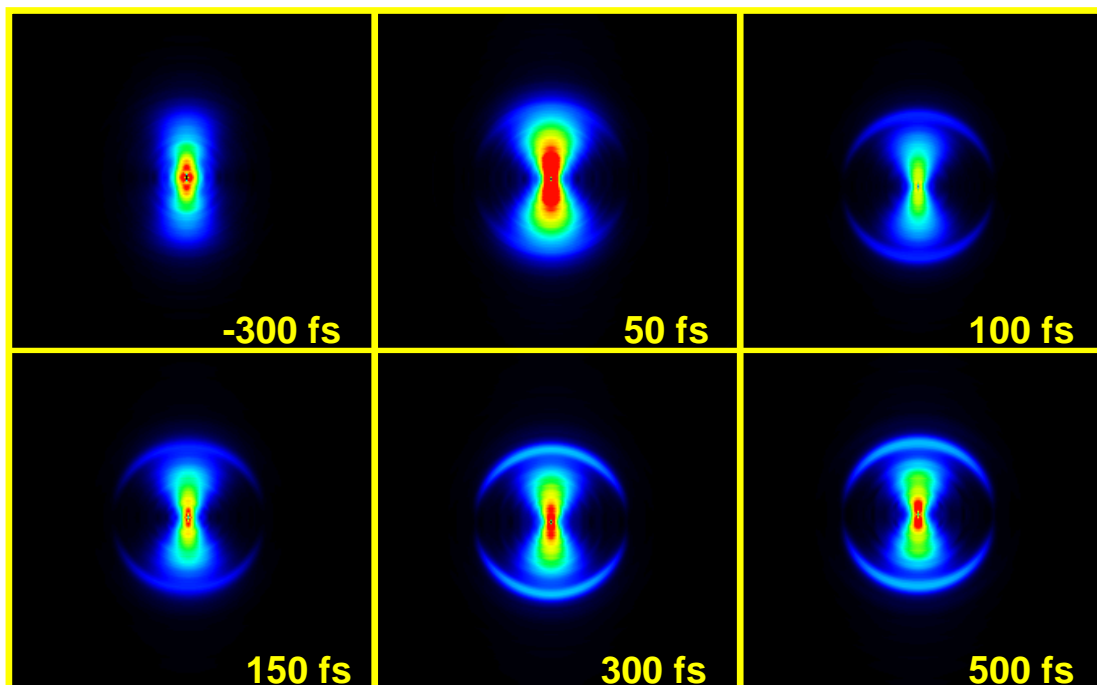
**Tabla 3.9.** Valores asintóticos promedio del conjunto de medidas del parámetro de anisotropía  $\beta$  para los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  correspondientes a los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm. Los errores son la desviación estándar del conjunto de medidas.

Los valores promedio asintóticos de  $\beta$  encontrados para los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  deberían ser más precisos que aquellos obtenidos a partir de las imágenes de los fragmentos  $\text{CH}_3$ , ya que los fragmentos  $\text{CH}_3$  pueden verse afectados por efectos de alineamiento rotacional [34]; sin embargo, como ya se ha mencionado anteriormente, las medidas de  $\beta$  aquí aportadas se ven afectadas por la contribución de iones  $\text{I}^+$  procedentes de ionización disociativa, lo cual introduce un error de difícil cuantificación; a pesar de ello, son comparables a los obtenidos con anterioridad ( $\beta(\text{I}^*)=1.8\pm0.1$  y  $\beta(\text{I})=1.7\pm0.1$  en la Ref. [23], y  $\beta(\text{I}^*)\approx1.8\pm0.1$  y  $\beta(\text{I})\approx1.6\pm0.1$  en la Ref. [45]). Hay que resaltar también la compatibilidad, dentro del error, de los valores de  $\beta$  medidos para  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  a las dos longitudes de onda de detección empleadas.

Al igual que se hiciera en Secciones anteriores, para poder determinar el tiempo de reacción de cada uno de los canales observados, es necesario obtener un conjunto de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Las Figuras 3.29 y 3.30 muestran las secuencias de imágenes invertidas por el método de pBasex obtenidas con el pulso láser de sonda centrado a 304.5 nm y a 306.7 nm, respectivamente. A medida que el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda aumenta, la señal de los anillos anisotrópicos correspondientes a los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  comienza a aparecer. En estas secuencias puede observarse también cómo la contribución a energías cinéticas bajas en el centro de las imágenes aumenta de intensidad para tiempos próximos a cero; es decir, presenta una dependencia clara con el tiempo de retraso.

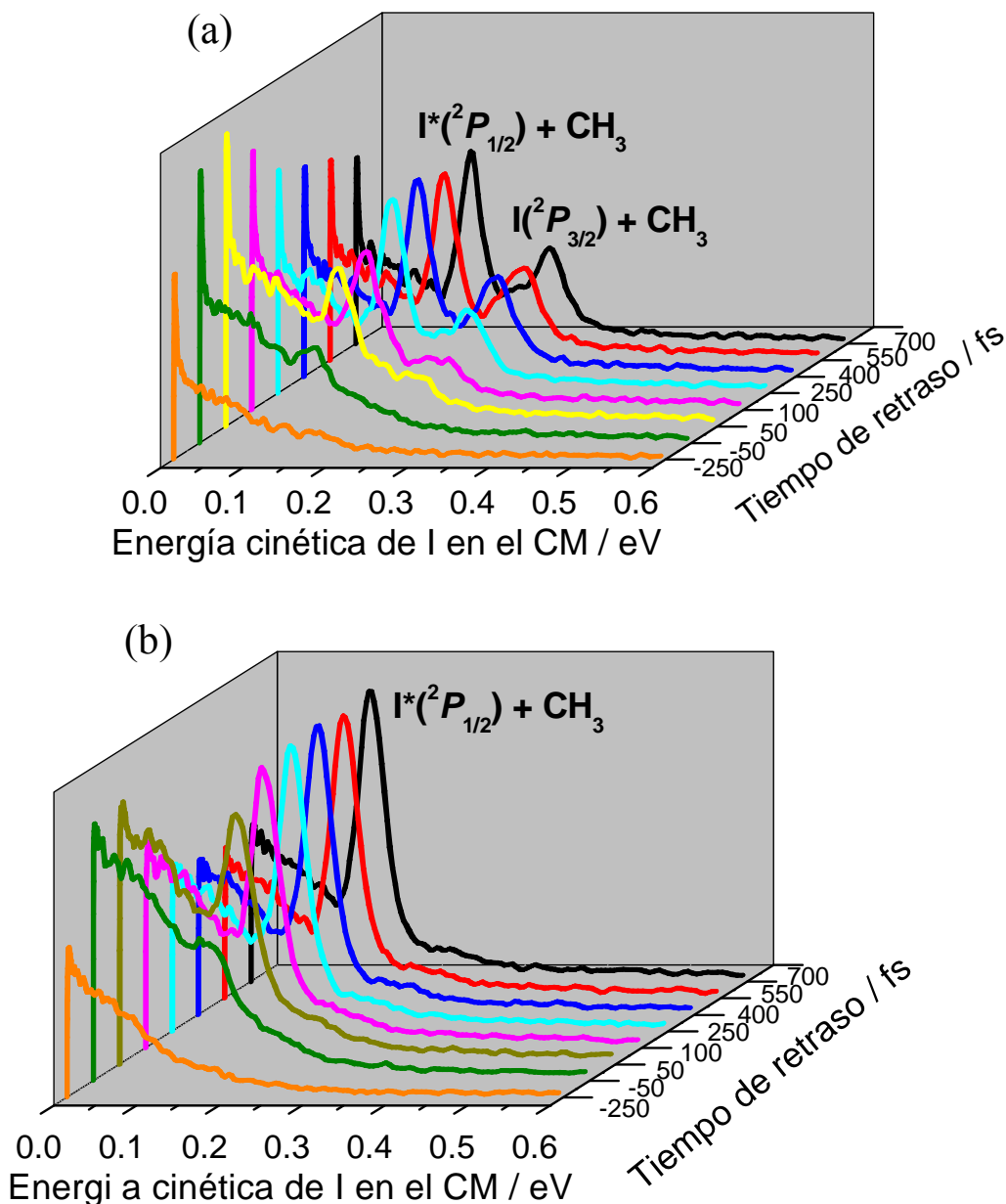


**Figura 3.29.** Secuencia de imágenes invertidas mediante el método pBasex de  $I$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo, 267.3 nm, y sonda a 304.5 nm. Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso entre los pulsos láser aumenta, comienzan a aparecer los dos anillos anisotrópicos característicos del proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm correspondientes a  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I^*(^2P_{3/2})$ .



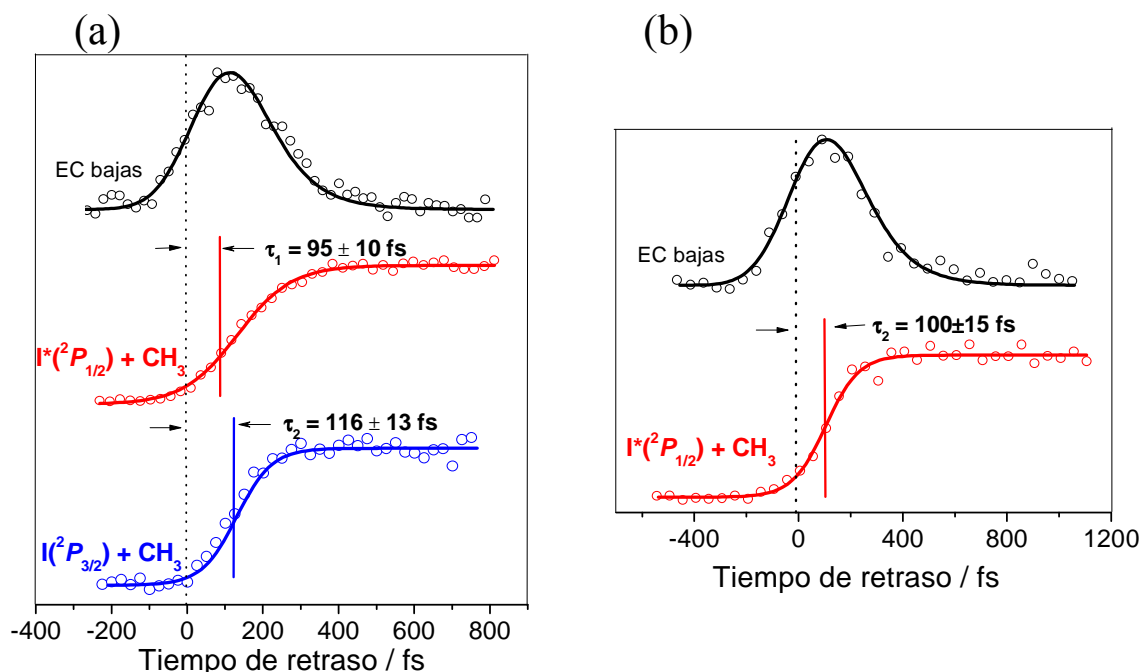
**Figura 3.30.** Secuencia de imágenes invertidas mediante el método pBasex de  $I$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda a 306.7 nm. En este caso se observa únicamente la aparición del anillo correspondiente a  $I^*(^2P_{1/2})$ .

A continuación, se presentan las distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM obtenidas por integración angular de las imágenes. La Figura 3.31 muestra esta secuencia de distribuciones de energía cinética tanto para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm como para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm. Se aprecia en ellas la aparición de los picos descritos, y también puede verse el aumento de intensidad de la componente de baja energía en la región de solapamiento temporal entre los láseres.



**Figura 3.31.** Distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulso láser de bombeo y sonda, siendo  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (a) y  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm (b). Se encuentran asignados a cada pico los canales de fotodisociación del  $CH_3I$  en la banda A correspondientes.

Para la determinación de los tiempos de reacción es necesaria la integración de los picos de las distribuciones de energía cinética de los fragmentos I en el CM en función del tiempo de retraso. Esta integración resulta en la obtención de los transitorios mostrados en la Figura 3.32.



**Figura 3.32.** Transitorios del átomo de I detectado mediante detección REMPI (2+1) a 304.5 nm (a) y 306.7 nm (b) como uno de los productos de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm. En la figura (a) se presentan los transitorios de los dos canales de fotodisociación detectados a 304.5 nm; es decir, el canal  $I^*(^2P_{1/2}) + CH_3$  (curva roja) y el canal  $I(^2P_{3/2}) + CH_3$  (curva azul). Para la figura (b) a 306.7 nm sólo se detecta el canal de fotodisociación  $I^*(^2P_{1/2}) + CH_3$  (curva roja). Se presenta también el transitorio correspondiente a la zona de energías cinéticas bajas de las imágenes (curvas negras), identificada como iones  $I^+$  procedentes de procesos de ionización disociativa. Se ha tomado el máximo de la función exponencial que define este proceso como tiempo cero. Se indican los tiempos absolutos de reacción para todos los canales detectados con respecto a esta referencia temporal. Los tiempos de retraso que aparecen desde la Figura 3.24 hasta 3.32 se han determinado con respecto a esta referencia temporal.

La determinación del tiempo cero de reacción en la medición de fragmentos I no se puede realizar mediante la obtención del transitorio del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, ya que, la señal correspondiente a los iones CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> aparece centrada en la zona donde aparecen los anillos correspondientes a  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$ , imposibilitando la medida simultánea. Por tanto, se optó por un método alternativo de determinación del tiempo cero. Se observó que la señal de iones  $I^+$  que aparece a energías cinéticas bajas (0-0.1 eV) presenta una intensificación transitoria y rápida que se ha relacionado con ionización disociativa de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>; este proceso se ve favorecido durante el solapamiento temporal de los dos pulsos láser de bombeo y sonda (véase la Figura 3.32).

Los transitorios mostrados en la Figura 3.32 en color negro han sido ajustados empleando una función de respuesta molecular convolucionada con la correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda. Para la correlación cruzada de los pulsos láser se emplea una gaussiana, de anchura  $\omega=250\pm20$  fs. La función de respuesta molecular de los iones  $I^+$  se ha modelado por medio de una función exponencial decreciente, cuyo máximo se encuentra a  $t=0$  fs, y para la cual se ha encontrado una constante de tiempo de  $\tau=110\pm30$  fs. Este largo tiempo de caída, frente a los tiempos de aproximadamente  $\tau\approx30$  fs medidos para los transitorios de  $CH_3I^+$ , implica posiblemente algún tipo de dinámica en estados excitados del ión  $CH_3I^+$ . La constante de tiempo obtenida es aproximadamente igual al valor de la mitad de la anchura a media altura (HWHM) de la correlación cruzada de los pulsos láser, lo que hace que se observe asimetría en los transitorios, siendo las subidas más rápidas que las bajadas. Se sitúa el tiempo cero en la posición en la que comienza la exponencial decreciente obtenida en el ajuste, que está situada  $\approx75$  fs antes del máximo del transitorio observado.

Una vez determinado el tiempo cero, es posible situar los transitorios medidos para los átomos de yodo en una escala de tiempos absoluta. Al igual que en experimentos anteriores, los transitorios de los canales de fotodisociación han sido ajustados a funciones de Boltzmann sigmoidales.

Obsérvese que el canal mayoritario de reacción,  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$ , está caracterizado por un tiempo de  $\approx100$  fs, tanto a través de la detección de  $I^*(^2P_{1/2})$  a 304.5 nm como a 306.7 nm. Este valor es compatible con lo que se midió para  $CH_3$  en correlación con  $I^*(^2P_{1/2})$ . El  $I(^2P_{3/2})$  se observa ligeramente retrasado respecto a este valor, con un tiempo de reacción de  $\approx116$  fs, y por tanto, siguiendo a  $I^*(^2P_{1/2}) \approx21$  fs más tarde. Este resultado es también compatible con las observaciones registradas para  $CH_3$ , como será discutido en la Sección 3.2.6.3.

Los tiempos absolutos de reacción encontrados para los canales de fotodisociación  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$  y  $I(^2P_{3/2})+CH_3$  para las dos longitudes de onda de ionización se encuentran recopilados en la Tabla 3.10, junto con los valores de las constantes de tiempo  $t_c$ . Se presenta también en la Tabla 3.10 la diferencia temporal entre los dos canales de fotodisociación cuando  $\lambda_{sonda}=304.5$  nm.

	$\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$		$\lambda_{\text{sonda}}=306.7 \text{ nm}$	
	$\tau / \text{fs}$	$t_c / \text{fs}$	$\tau / \text{fs}$	$t_c / \text{fs}$
$\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ (1)	95±10	63±3	100±15	70±10
$\text{I}(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ (2)	116±13	48±15	—	—
$\tau_1 - \tau_2 / \text{fs}$	-21±6		—	

**Tabla 3.10.** Tiempos de reacción  $\tau_i$  para los diferentes canales de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm para la detección resonante de los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  a las longitudes de onda del láser de sonda de 304.5 nm y 306.7 nm. Se indican también los tiempos de subida  $t_c$ . Los valores mostrados corresponden al promedio del conjunto de medidas y, por tanto, son la desviación estándar del conjunto.

La Tabla 3.11 muestra un resumen de los resultados más relevantes obtenidos en el estudio realizado detectando resonantemente los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  como productos del proceso de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm.

	EC del fragmento I en el CM / eV	$\beta$ asintótico	Tiempos de reacción absolutos, $\tau_i / \text{fs}$
$\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ , $\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$	0.14	1.74±0.07	95±10
$\text{I}(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ , $\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$	0.23	1.63±0.08	116±13
$\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ , $\lambda_{\text{sonda}}=306.7 \text{ nm}$	0.14	1.78±0.08	100±15

**Tabla 3.11.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm cuando se detectan los fragmentos  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$  por REMPI (2+1) a 304.5 nm y 306.7 nm. EC: Energía cinética.

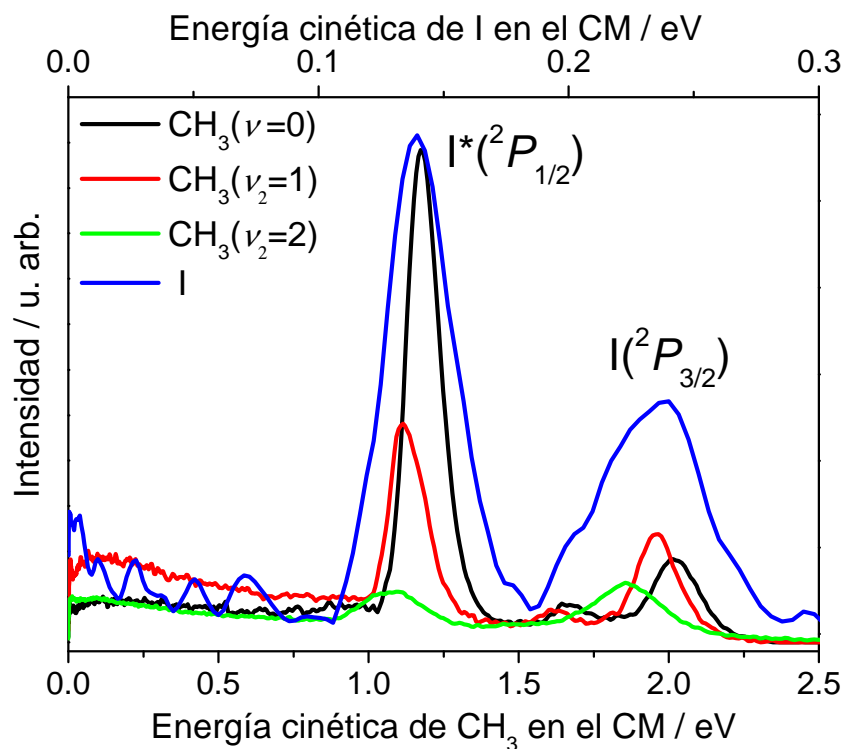
Con el objetivo de relacionar estos resultados con los obtenidos en las Secciones anteriores en los que se detectaba el fragmento CH<sub>3</sub>, en la Figura 3.33 se presenta la comparación de las distribuciones de energía cinética de fragmentos CH<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )) en el CM, y los correspondientes fragmentos I,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , a un mismo tiempo de retraso de 1 ps. Las distribuciones para CH<sub>3</sub> han sido normalizadas según las poblaciones vibracionales medidas experimentalmente [53].

Puede verse en la Figura cómo las distribuciones de energía cinética obtenidas para  $\text{I}(^2P_{3/2})$  son más anchas que las de CH<sub>3</sub>, debido en parte a la contribución de varios estados vibracionales de CH<sub>3</sub> y en parte a la peor resolución relativa del cartógrafo en esta región de energías cinéticas bajas.

Se debe apuntar, que el *ratio* observado ( $I/I^*$ ) en la Figura 3.33 cuando se detectan átomos de yodo no es comparable con aquellos obtenidos cuando se detecta CH<sub>3</sub> debido a la diferente eficiencia de detección de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  [50].



Por último, el “hombro” observado a energía cinéticas bajas para el pico de  $I(^2P_{3/2})$  se debe a los fragmentos  $\text{CH}_3$  con excitación vibracional en el modo  $\nu_1$  solo o en combinación con el modo paraguas (banda de combinación  $\nu_1 + \nu_2$ ). Esta contribución se ha observado con anterioridad en la Ref. [45].



**Figura 3.33.** Distribuciones de energía cinética de los fragmentos  $I(^2P_{1/2})/I(^2P_{3/2})$  en el CM (eje superior) y de los fragmentos  $\text{CH}_3$  (eje inferior). Ambos ejes están escalados de forma relativa de acuerdo con el factor de partición de masa. Bajo la curva del fragmento  $I$  pueden verse las correspondientes curvas de los diferentes fragmentos  $\text{CH}_3$  excitados o no vibracionalmente, escaladas según las poblaciones vibracionales medidas experimentalmente [53]. Las distribuciones de energía cinética en el CM aquí mostradas corresponden a un tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 1 ps.

### 3.2.5. Medidas fuera de resonancia

En las Secciones anteriores, se han presentado los resultados correspondientes a la detección resonante mediante esquemas REMPI (2+1) tanto de fragmentos  $\text{CH}_3$  como de átomos de  $I$  procedentes de la fotodisociación de  $\text{CH}_3I$  en la banda  $A$ . Este método es sensible a la llegada del paquete de ondas disociativo a la zona asintótica de las superficies de energía potencial, región donde sucede la absorción resonante de los fragmentos libres y, por tanto, posibilita la utilización de éste método en lo que se ha denominado como “cronometraje” de la reacción de fotodisociación.

Sin embargo, tal y como se describió en la Ref. [96] y en el Capítulo 1 de este trabajo, “desintonizando” el láser de sonda de la detección resonante de los fragmentos, es decir, sintonizando el láser de sonda fuera de la resonancia con estados intermedios en el proceso REMPI (2+1) empleado en cada caso, debería ser posible estudiar la evolución temporal de especies transitorias de la reacción de fotodisociación. Así, para desintonizaciones pequeñas del láser de sonda es posible detectar, a medida que se varía el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, las especies transitorias, es decir, especies cuyos estados están perturbados por la proximidad del co-fragmento. Se espera que en las transiciones correspondientes aparezca una componente rápida, cuyo máximo se corresponde con el tiempo de retraso al cual la especie transitoria resonante con el láser de sonda. Este fenómeno ya fue predicho y observado en los orígenes de la Femtoquímica por Zewail y colaboradores [97,99].

En esta sección, se han intentado observar especies transitorias en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I a 267.3 nm desintonizando la longitud de onda del láser de sonda fuera de la resonancia de los fragmentos libres, tanto para CH<sub>3</sub> como para I.

En primer lugar, se ha desintonizado el láser de sonda de la rama *Q* de la banda  $0_0^0$  del radical CH<sub>3</sub>, a través de la transición REMPI (2+1)  $3p_z \left( {}^2A_2'' \leftarrow {}^2A_2'' \right)$ . Dado que la rama *Q* de la banda  $2_1^1$  se encuentra a 329.5 nm, tan solo 4 nm hacia el azul de la banda  $0_0^0$ , no es posible realizar una desintonización hacia el azul sin esperar contaminación de la detección de la banda  $2_1^1$  (FWHM del láser de sonda 2.5 nm). Sin embargo, sí es posible realizar una desintonización del láser de sonda hacia el rojo.

En segundo lugar, se ha desintonizado el láser de sonda de la detección resonante tanto de fragmentos  $I^*({}^2P_{1/2})$  como  $I^*({}^2P_{3/2})$ . De igual modo, se han estudiado la desintonización del láser de sonda hacia el rojo, a partir de 306.7 nm, (véase la Tabla 3.8). Por razones experimentales, estudiar la desintonizaciones hacia el azul por debajo de 303.68 nm no es posible, ya que es el límite de sintonía del OPA (véase la Figura 2.13b), equipo que se utiliza para la generación de los pulsos láser de sonda.

### 3.2.5.1. Detalles experimentales

Todos los detalles experimentales son similares a los presentados en el Apartado 3.2.1.1 para la detección del fragmento CH<sub>3</sub> y en el Apartado 3.2.4.1 para la detección de átomos de I. En los experimentos de detección de CH<sub>3</sub> se ha desintonizado el láser de sonda desde 333.5 nm hasta 335.5 nm en pasos de 1 nm. Para los experimentos de detección de I se ha desintonizado el pulso láser de sonda desde 306.7 nm hasta 307.5 nm en pasos de 0.4 nm, detectando por tanto únicamente el átomo de I en el estado excitado

espín-órbita,  $I^*(^2P_{1/2})$ . Estas longitudes de onda se consiguen mediante generación del cuarto armónico del haz *señal* del OPA sintonizada desde 1334 nm hasta 1342 nm para las medias de  $\text{CH}_3$  y desde 1227 nm hasta 1230 nm para las medidas de I.

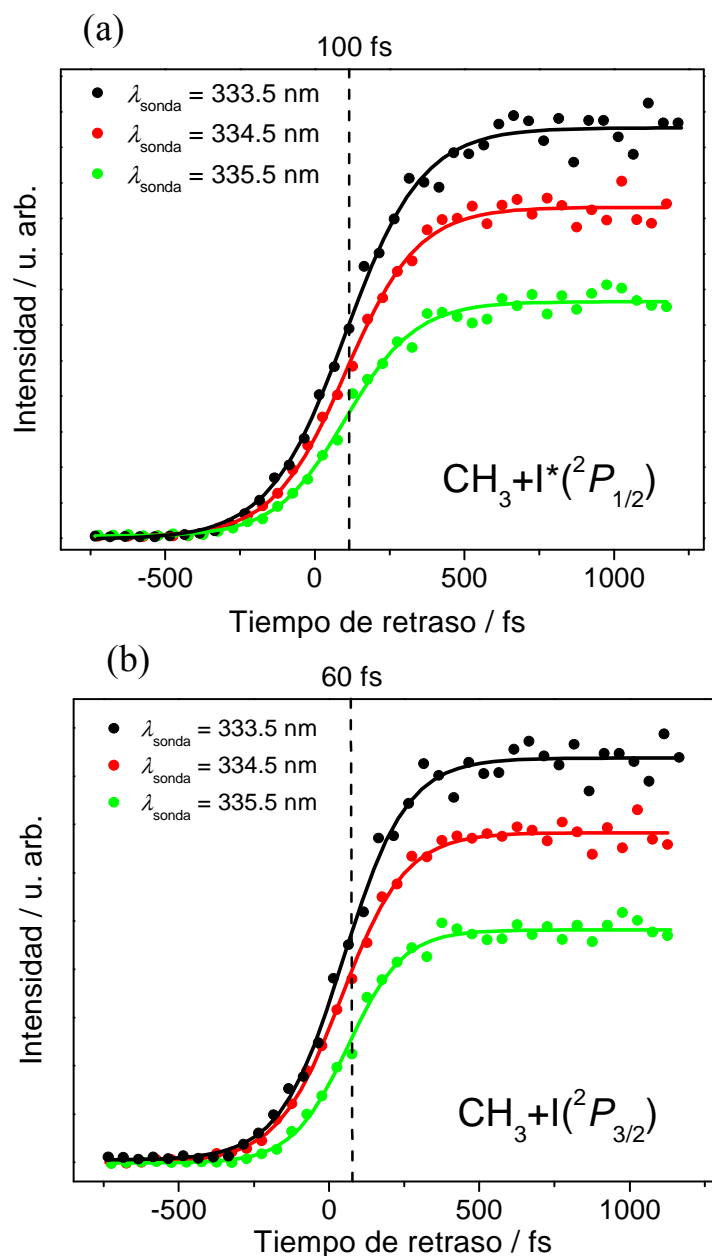
Las condiciones de expansión del gas, extracción y detección de iones, solapamiento espacial de los haces láser y optimización de las energías han sido las mismas que las descritas en el Apartado 3.2.1.1 para la detección del fragmento  $\text{CH}_3$  y en el Apartado 3.2.4.1, para la detección del fragmento I.

### 3.2.5.2. Resultados

A continuación se presentan los resultados más relevantes obtenidos en el estudio de las especies transitorias en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm mediante pulsos láser de femtosegundos en un esquema de bombeo y sonda, detectando fragmentos  $\text{CH}_3$  y átomos de I, con longitudes de onda desplazadas ligeramente hacia el rojo de la resonancia de cada fragmento libre.

La Figura 3.34 muestra los transitorios obtenidos en la detección de  $\text{CH}_3$  para los canales que correlacionan con la formación de  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm para tres longitudes de onda de detección: 333.5 nm, rama *Q* de la banda  $0_0^0$  del radical  $\text{CH}_3$ , a través de la transición REMPI (2+1)  $3p_z (^2A_2'' \leftarrow ^2A_2'')$  (curvas negras), 334.5 nm (curvas rojas) y 335.5 nm (curvas verdes). Estos transitorios han sido obtenidos siguiendo la secuencia experimental mostrada a lo largo tanto del Apartado 3.2.1.2 como del 3.2.2.2.

Como puede observarse en la Figura 3.34, todos los transitorios obtenidos para todas las  $\lambda_{\text{sonda}}$ , tanto en resonancia con  $\text{CH}_3(\nu=0)$  libre como fuera de ésta, presentan la misma forma: una subida en intensidad seguida por una meseta. La única diferencia presente entre los transitorios tomados a las tres longitudes de onda es la intensidad máxima alcanzada, que es menor a medida que  $\lambda_{\text{sonda}}$  se aleja del valor resonante. El ajuste de estos transitorios se ha realizado según sigmoidales de Boltzmann, donde el centro del transitorio para  $\lambda_{\text{sonda}} = 333.5$  nm que correlaciona con  $I^*(^2P_{1/2})$  se situó a 100 fs, quedando, por tanto, el valor de  $t_0$  para el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$  en torno a  $\approx 60$  fs.

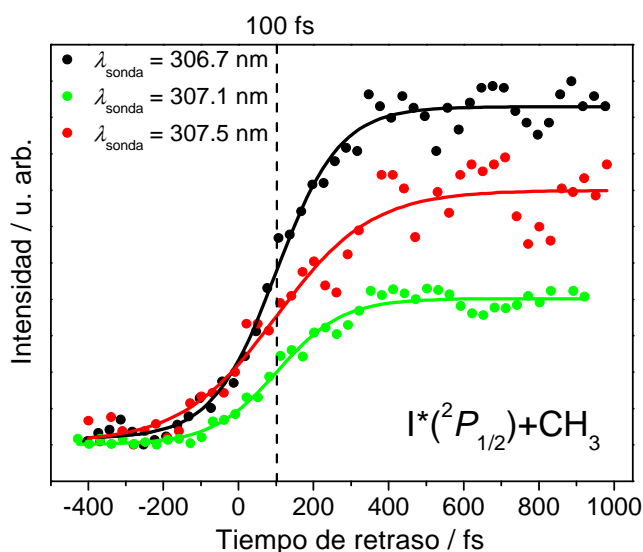


**Figura 3.34.** Transitorios del fragmento CH<sub>3</sub> detectado mediante un esquema REMPI (2+1) a 333.5 nm (círculos negros) y fuera de esta resonancia con sintonización hacia el rojo a 334.5 nm (círculos rojos) y 335.5 nm (círculos verdes). En la figura (a) se representan los transitorios correspondientes al canal que correlaciona con la formación de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y en la figura (b) el canal que correlaciona con la formación de I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). En líneas continuas se presentan los ajustes mediante sigmoidales Boltzmann.

La Figura 3.35 muestra los transitorios obtenidos en la detección de I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm para tres longitudes de onda de detección: 306.7 nm con ionización REMPI (2+1) a través del estado 6p <sup>4</sup>D<sub>3/2</sub> (aunque debido a la anchura espectral del láser de sonda se ionizan también a través del estado 6p

$^4P_{3/2}$ , centrado a 305.57 nm) (curva negra), 307.1 nm (curva roja) y 307.5 nm, (curva verde).

Los transitorios de la Figura 3.35 se han ajustado mediante sigmoidales de Boltzmann, fijando  $t_0$  en el transitorio para  $\lambda_{\text{sonda}} = 306.7$  nm en 100 fs. Nótese que nuevamente los tres transitorios presentan el mismo comportamiento temporal, esto es, una subida de la intensidad hasta alcanzar una meseta, siendo la única diferencia entre ellos la intensidad global final alcanzada, la cual disminuye a medida que  $\lambda_{\text{sonda}}$  se aleja de la resonancia.



**Figura 3.35.** Transitorios del fragmento  $I^*(^2P_{1/2})$  detectado mediante un esquema REMPI (2+1) a 306.7 nm (círculos negros) en resonancia y fuera de ésta con sintonización hacia el rojo a 307.1 nm (círculos rojos) y 307.5 nm (círculos verdes). En líneas continuas se presentan los ajustes mediante sigmoidales Boltzmann.

En conclusión, no se han observado cambios en la forma temporal de los transitorios ni de  $\text{CH}_3$  ni de  $\text{I}$  al sintonizar la longitud de onda de detección ligeramente fuera de resonancia. En el Apartado 3.2.6 se analizarán las causas de esta observación.

### 3.2.6. Discusión

Como ya se vio en la Introducción de este Capítulo, uno de los aspectos cruciales en el proceso de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm, es la existencia de un cruce no adiabático entre las curvas de energía potencial  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . En el proceso de excitación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm desde el estado fundamental  $\tilde{X}^1A_1$ , la transición mayoritaria se produce al estado  $^3Q_0$ , que correlaciona con la formación de fragmentos  $\text{CH}_3$  y átomos de yodo con excitación espín-órbita,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  (véase la Figura 3.3). La

observación de fragmentos CH<sub>3</sub> en correlación con átomos de yodo en el estado fundamental I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) es posible debido al cruce no adiabático entre ambos estados; es decir, a través de transferencia de población desde el estado <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> al estado <sup>1</sup>Q<sub>1</sub>.

Los experimentos llevados a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral con pulsos láser de femtosegundos han permitido determinar, por primera vez, los tiempos absolutos de cada uno de los canales de fotodisociación que dan lugar a la formación de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) en correlación con diferentes estados vibracionales del fragmento CH<sub>3</sub>; en particular, el estado vibracional fundamental ( $\nu=0$ ) y estados vibracionales excitados en los modos de vibración de tensión simétrica y flexión o modo *paraguas*,  $\nu_1$  y  $\nu_2$ , respectivamente). Además, se ha determinado el tiempo relativo entre los canales de fotodisociación en los que se produce I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) sin selección en el estado vibracional del CH<sub>3</sub>, realizando experimentos con detección REMPI (2+1) de ambos átomos de I de manera simultánea. Se han determinado las constantes de tiempo de todos los transitorios medidos, que están directamente relacionadas con la forma de las superficies <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> y <sup>1</sup>Q<sub>1</sub>.

Para tiempos de retraso asintóticos entre los pulsos de bombeo y sonda se han medio las relaciones de formación de CH<sub>3</sub> en los dos posibles canales de fotodisociación; es decir, los *ratios* ( $I/I^*$ ) para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1, \nu_2=2$ ). Así mismo, se han determinado valores del parámetro de anisotropía  $\beta$  asintóticos para los canales que correlacionan con la formación de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), tanto en los fragmentos I, como en los fragmentos CH<sub>3</sub> en los distintos estados vibracionales estudiados.

Todos estos resultados se encuentran recogidos a modo de resumen en las Tablas 3.7 y 3.11.

A continuación vamos a presentar una discusión de los resultados más relevantes de este estudio, centrándonos en los siguientes aspectos: (a) los tiempos de reacción obtenidos para los distintos canales de fotodisociación y (b) las propiedades asintóticas en forma de *ratios* entre canales y parámetros de anisotropía  $\beta$ .

Con el fin de racionalizar los resultados de tiempos de reacción, *ratios* y parámetros de anisotropía obtenidos experimentalmente, se han llevado a cabo cálculos cuánticos de la dinámica de fotodisociación de este sistema por medio de paquetes de onda, empleando un modelo de dimensionalidad reducida para el CH<sub>3</sub>I, con las superficies de energía potencial *ab initio* disponibles en la bibliografía. Estos cálculos, que han sido publicados junto con los resultados experimentales en la Ref. [94], han sido realizados por el Dr. Alberto García-Vela, del Instituto de Física Fundamental del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Madrid, con quien se ha desarrollado una colaboración durante la realización de esta Tesis Doctoral. La comparación entre los

resultados teóricos de paquetes de onda y los resultados experimentales ofrece la posibilidad de obtener una visión más completa sobre los mecanismos que operan en este proceso de fotodisociación.

### 3.2.6.1. Cálculos teóricos de paquetes de onda de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm y comparación con los resultados experimentales

A continuación se detallan los aspectos más relevantes de los cálculos de paquetes de onda mencionados, así como los resultados más relevantes obtenidos en los mismos y su comparación con los resultados experimentales de este trabajo. Los detalles del tratamiento teórico pueden encontrarse en la Ref. [94].

En los cálculos realizados, el sistema de CH<sub>3</sub>I es representado por medio de un modelo de dimensionalidad reducida [74,104], donde se considera el CH<sub>3</sub>I como CXI, molécula pseudotriatómica donde el pseudoátomo X (X = H<sub>3</sub>) está situado en el centro de masas de los tres átomos de H. En este modelo, los tres grados de libertad vienen determinados por las coordenadas de Jacobi ( $R, r, \theta$ ), donde  $R$  es la distancia del I al CM de CX, CX-I,  $r$  es la distancia C-X, que en este modelo representa el modo de flexión tipo paraguas ( $\nu_2$ ) del CH<sub>3</sub>, y  $\theta$  es el ángulo que forman los vectores asociados a  $R$  y  $r$  y representa el modo de flexión X-C-I ( $\nu_6$ ). Modelar el modo paraguas del CH<sub>3</sub> como una tensión C-X ha sido justificado con anterioridad por varios autores [62,74,77,79,104] y los resultados obtenidos han sido, en general, satisfactorios en la reproducción de la mayoría de los resultados experimentales de observables asintóticos, fundamentalmente distribuciones vibracionales y rotacionales de los productos, cuando se estudia la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en el máximo de la banda de absorción. Es claro que este modelo no puede ofrecer predicciones sobre el modo de tensión simétrica  $\nu_1$  del CH<sub>3</sub> debido a su dimensionalidad reducida.

Los cálculos se han realizado para un momento angular total del sistema  $J = 0$  y el operador de energía cinética para el sistema triatómico CXI se expresa como

$$\hat{T} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \left( \frac{1}{2\mu R^2} + \frac{1}{2I_{\text{CH}_3}} \right) \hat{J}^2 \quad (3.1)$$

donde las masas reducidas para CH<sub>3</sub>I son definidas como

$$\mu = \frac{m_I (m_C + m_{H_3})}{m_I + m_C + m_{H_3}} \quad m = \frac{m_C m_{H_3}}{m_C + m_{H_3}} \quad (3.2)$$

En este modelo se supone que el momento de inercia,  $I_{CH_3}$ , es únicamente la componente perpendicular del momento de inercia total; es decir,

$$I_{CH_3} = m_H r_e^2 (1 - \cos \gamma) + \frac{m_H m_C}{3m_H + m_C} r_e^2 (1 + 2 \cos \gamma) \quad (3.3)$$

estando el ángulo  $\gamma$ (H–C–H) relacionado con  $r$  mediante

$$\cos \gamma = 1.0 - 1.5 \left[ 1.0 - \left( \frac{r}{r_e} \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

donde se supone que la simetría  $C_{3v}$  del CH<sub>3</sub>I se conserva en el CH<sub>3</sub>. La distancia  $r_e$ (C–H) se ha fijado a  $r_e = 2.06573a_o$  para el estado electrónico fundamental del sistema, que corresponde a la distancia C–H en la geometría de equilibrio en el estado fundamental del CH<sub>3</sub>I con simetría  $C_{3v}$  encontrada en cálculos *ab initio* [76]. Para los estados electrónicos excitados,  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , se ha fijado  $r_e = 2.05266a_o$ , procedente de la distancia C–H en la geometría de equilibrio mediante los mismos cálculos *ab initio* [76], pero en este caso para una simetría  $D_{3h}$  a largas distancias de separación entre CH<sub>3</sub>–I.

Como ya se ha mencionado al inicio de esta Sección, en la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda  $A$  se encuentran implicados tres estados electrónicos: el estado electrónico fundamental,  $\tilde{X}^1A_1$ , y los estados electrónicos excitados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  que están acoplados no adiabáticamente. Por tanto, existen al menos tres superficies de energía potencial involucradas en el proceso. La superficie de energía potencial que representa el estado electrónico fundamental se representa mediante la suma de tres potenciales

$$V_g(R_{C-I}, r, \theta) = V_a(R_{C-I}) + V_b(r) + V_c(\theta) \quad (3.5)$$

donde el potencial de interacción  $V_a(R_{C-I})$  en la coordenada  $R_{C-I}$  se ha tomado del potencial publicado recientemente por Alekseyev *et al.* [81]. En este potencial la distancia de equilibrio del enlace C–I es de  $R_{C-I} = 4.04a_o$ . Las interacciones  $V_b(r)$  y  $V_c(\theta)$  se representan mediante funciones de oscilador armónico.

En cuanto a las superficies de energía potencial de los estado electrónicos excitados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  y el cruce no adiabático que existe entre ellas, se han usado las superficies *ab initio* calculadas por Xie *et al.* [77], siendo estas una versión mejorada de las superficies de nueve dimensiones calculadas por Amatatsu *et al.* [76]. Para reducir la dimensionalidad, seis de las nueve coordenadas se han fijado en sus posiciones de equilibrio.



El estado inicial de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  se ha calculado variacionalmente en la superficie de energía potencial fundamental resolviendo la correspondiente ecuación de Schrödinger y aplicando una aproximación adiabática, tal y como se describe en la Ref. [94].

En las simulaciones se ha supuesto que el  $\text{CH}_3\text{I}$  es excitado desde el estado electrónico fundamental,  $\tilde{X}^1A_1$ , hasta el estado excitado  $^3Q_0$  únicamente. El momento dipolar  $\mu_{ge}(R_{\text{C-I}})$  para esta transición paralela se ha tomado de los cálculos *ab initio* recientes de Alekseyev *et al.* [79]. Para simular los experimentos de bombeo y sonda se debe tener en cuenta que la excitación se realiza con un pulso láser de duración finita en el rango de los femtosegundos. Este aspecto es introducido en las simulaciones suponiendo un perfil temporal gaussiano para el láser de bombeo,

$$A(t) \propto A e^{-t^2/2\sigma^2} \quad (3.6)$$

donde  $\sigma = 42.5$  fs, extendiéndose estos pulsos durante 300 fs, con una anchura a media altura (FWHM) de 100 fs. Esta anchura es la estimada para los pulsos de bombeo experimentales (véase el Capítulo 2). Bombeando el estado inicial del sistema con este pulso, se genera un paquete de ondas en la superficie excitada  $^3Q_0$ , el cual evoluciona hacia la disociación.

Por simplicidad, se van a denominar a los estado fundamental,  $\tilde{X}^1A_1$ , y a los estados excitados,  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  como  $|0\rangle, |1\rangle$  y  $|2\rangle$ , respectivamente, y a las superficies de energía potencial asociadas a ellos como  $\hat{V}_0, \hat{V}_1$  y  $\hat{V}_2$ , denotando el cruce no adiabático entre  $|1\rangle$  y  $|2\rangle$  como  $\hat{V}_{12}$ . Los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  esta acoplados radiativamente mediante el momento dipolar de la transición ( $\mu_{01}$ ) y el campo eléctrico de la radiación  $E(t)=A(t)\cos\omega_0 t$ , siendo  $\omega_0$  la frecuencia del fotón incidente, 266 nm, a través de  $\mu_{01}E(t)$ . Así, el paquete ondas puede ser expresado como

$$\Phi(R, r, \theta, \mathbf{Q}, t) = \psi_0(R, r, \theta, t)|0\rangle + \psi_1(R, r, \theta, t)|1\rangle + \psi_2(R, r, \theta, t)|2\rangle \quad (3.7)$$

donde  $\mathbf{Q}$  denota las coordenadas electrónicas. La evolución temporal de las amplitudes  $\psi_0$ ,  $\psi_1$  y  $\psi_2$  en las tres superficies de energía potencial está determinada por las siguientes ecuaciones dependientes del tiempo:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial \psi_0}{\partial t} &= \hat{H}_0 \psi_0 - \mu_{01} A(t) \cos \varpi_0 t \psi_1 \\
i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} &= \hat{H}_1 \psi_1 - \mu_{10} A(t) \cos \varpi_0 t \psi_0 + \hat{V}_{12} \psi_2 \\
i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} &= \hat{H}_2 \psi_2 + \hat{V}_{21} \psi_1
\end{aligned} \tag{3.8}$$

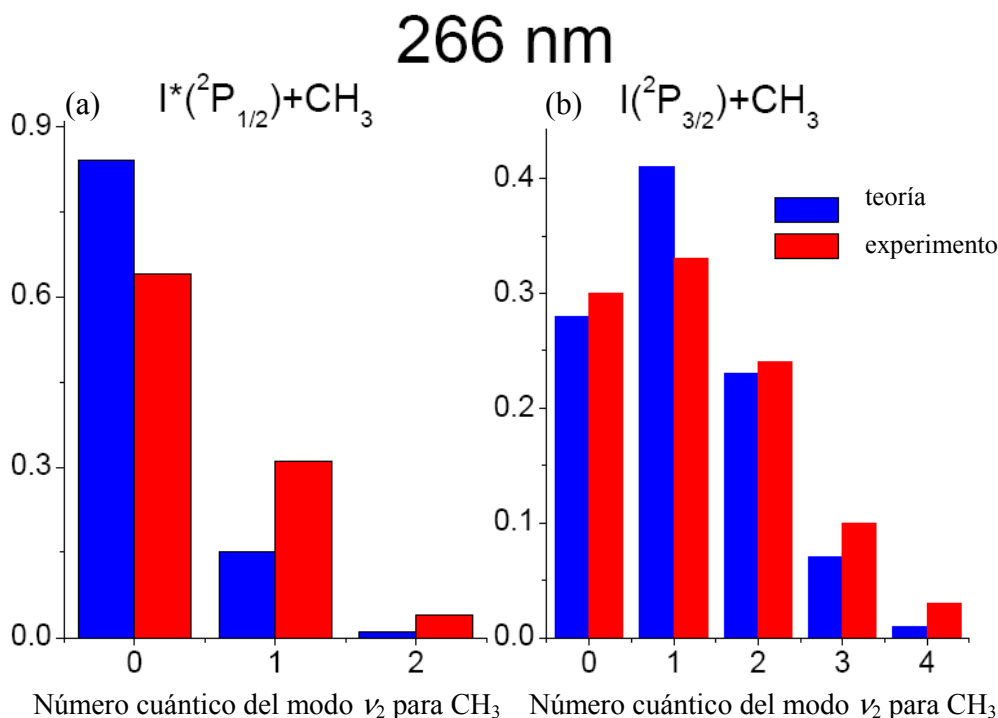
Conociendo por tanto el acoplamiento radiativo entre el estado fundamental y el estado  $^3Q_0$  y el acoplamiento no adiabático entre  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , se puede plantear la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las amplitudes de la función de onda sobre las tres superficies de energía potencial involucradas en el proceso [94].

Los detalles sobre la técnica de propagación del paquete de ondas y la proyección del mismo al final de la propagación para obtener propiedades asintóticas pueden encontrarse en la Ref. [94].

Al resolver la ecuaciones acopladas dependientes del tiempo se observa que el pulso de bombeo genera un paquete de ondas en la región Franck-Condon ( $3.9a_0 \leq R \leq 4.2a_0$ ) de la superficie de energía potencial  $^3Q_0$  cuya amplitud va aumentando con el tiempo mientras está presente el pulso láser. Una fracción de este paquete de ondas es transferida de manera no adiabática al estado  $^1Q_1$ . A medida que avanza el tiempo, la amplitud del paquete de ondas generado en ambas superficies de energía potencial evoluciona hacia la región asintótica de éstas, dando así origen a la ruptura del enlace.

Las simulaciones realizadas de la dinámica cuántica de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* por de Nalda *et al.* [94] han usado por primera vez el potencial *ab initio* para la interacción C–I en el estado electrónico fundamental recientemente calculado por Alekseyev *et al.* [79]. Por tanto, se ha considerado interesante analizar las distribuciones vibracionales y rotacionales del fragmento CH<sub>3</sub> en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* para proporcionar comparaciones con los datos experimentales disponibles del presente trabajo y de trabajos previos. Para estos cálculos, el paquete de ondas fue proyectado sobre estados de los fragmentos desde el estado fundamental, hasta  $v_2 = 6$  y  $j = 23$  al final de la propagación.

La Figura 3.36 muestra las distribuciones vibracionales asintóticas calculadas y su comparación con los resultados experimentales más recientes de Li *et al.* [53]



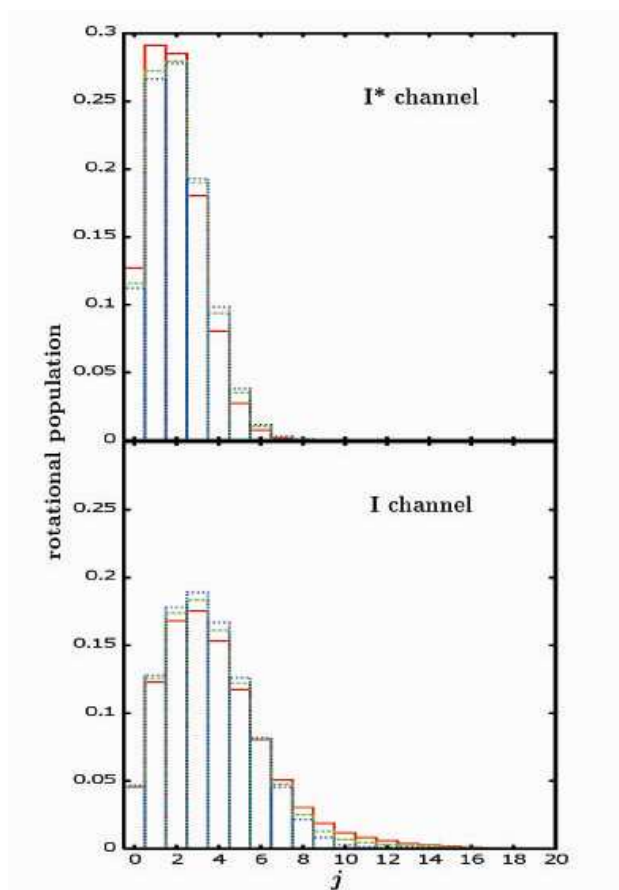
**Figura 3.36.** Distribuciones vibracionales asintóticas calculadas en la Ref. [94] (barras azules) y obtenidas experimentalmente por Li et al. [53] (barras rojas) para los canales que correlacionan con  $I^*(^2P_{1/2})$  (a) y  $I(^2P_{3/2})$  (b). En ambos casos se obtiene por ambos métodos una población vibracional más caliente para el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$ .

Las poblaciones vibracionales calculadas en los presentes cálculos de paquetes de ondas y publicados en la Ref. [94] para los fragmentos CH<sub>3</sub> están en buen acuerdo con los obtenidos experimentalmente en la Referencia [53], confirmando una distribución vibracional más caliente para el canal  $I(^2P_{3/2})$  que para el canal  $I^*(^2P_{1/2})$ , siendo para el primero el estado más poblado el correspondiente a  $\nu_2=1$  y para el segundo  $\nu=0$ , dándose por tanto inversión de población para el canal  $I(^2P_{3/2})$ .

Es sabido que la geometría piramidal que el fragmento CH<sub>3</sub> posee en la molécula de CH<sub>3</sub>I, cambia a geometría plana en el fragmento CH<sub>3</sub> durante el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A, lo cual produce una considerable excitación vibracional, concentrada mayoritariamente en el modo de flexión o modo *paraguas* ( $\nu_2$ ). Sobre la superficie  $^3Q_0$  este cambio de geometría se realiza de manera progresiva, lo que desemboca en distribuciones vibracionales relativamente frías en el modo  $\nu_2$ . En cambio, la transición no adiabática al estado  $^1Q_1$  fuerza un cambio de geometría mucho más rápido, debido a que en las proximidades de la intersección cónica en el estado  $^3Q_0$  la geometría del CH<sub>3</sub> es todavía piramidal, mientras que en el estado  $^1Q_1$  ya es plana [75]. Esto produce en un alto grado de excitación vibracional en el radical CH<sub>3</sub> en el canal que correlaciona con la formación de  $I(^2P_{3/2})$ . Este efecto se ha puesto de manifiesto en los

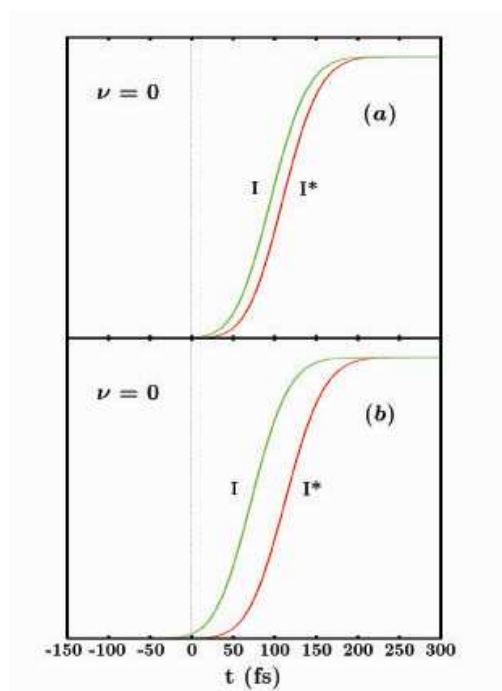
cálculos realizados por de Nalda *et al.* [94] y otros autores [75,77], que han mostrado una distribución vibracional relativamente fría para el canal  $I^*(^2P_{1/2})$ , donde la mayoría de la población de CH<sub>3</sub> se encuentra en el estado vibracional fundamental,  $\nu=0$ , mientras que para el canal  $I(^2P_{3/2})$  la distribución es significativamente más caliente, incluso con inversión de población con máximo en  $\nu_2=1$ .

La Figura 3.37 muestra las distribuciones de población rotacionales asintóticas de los fragmentos CH<sub>3</sub> que se forman en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 266 nm en los dos posibles canales de fotodisociación calculadas para los tres estados vibracionales estudiados, CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ). Se ha encontrado nuevamente que las distribuciones rotacionales de los radicales CH<sub>3</sub> en el canal  $I^*(^2P_{1/2})$  son relativamente frías, con máximo en  $j=1$  para  $\nu=0$  y en  $j=2$  para  $\nu_2=1,2$ . Las distribuciones rotacionales de los fragmentos CH<sub>3</sub> que se forman en el canal en correlación con  $I(^2P_{3/2})$  son sustancialmente más calientes, con máximo en  $j=3$  para  $\nu=0$  y  $\nu_2=1,2$ . Nuevamente estas distribuciones están en buen acuerdo con las publicadas en las Refs. [74,77].



**Figura 3.37.** Distribuciones rotacionales calculadas para los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu$ ) producidos en el canal que correlaciona con la formación de  $I^*(^2P_{1/2})$  (panel superior) y de  $I(^2P_{3/2})$  (panel inferior) para los estados fundamental (barras sólidas-rojo),  $\nu_2=1$  (barras discontinuas-verde) y  $\nu_2=2$  (barras punteadas-azul). Figura tomada directamente de la Ref. [94].

En cuanto al estudio temporal, en una primera aproximación se han calculado transitorios obtenidos aplicando el modelo de paquetes de ondas aquí descrito asociados a la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  a 266 nm fijando  $R_{\text{C-I}}=R_{\text{C}}=11.0a_0$ , siendo  $R_{\text{C}}$  una distancia suficientemente larga de la coordenada de disociación  $R$ , como para considerar que los fragmentos  $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$  no interaccionan. Estos transitorios tomados directamente de la Ref. [94] se muestran en la Figura 3.38a.



**Figura 3.38.** Transitorios calculados para  $\text{CH}_3$  en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  para dar  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  a 266 nm (a) fijando  $R_{\text{C}}=11.0a_0$  y (b) para un promedio de diferentes valores de  $R_{\text{C}}$  como se indica en el texto. Los transitorios han sido normalizados a sus intensidades máximas. Figura tomada de la Ref. [94].

Los tiempos de reacción obtenidos en estas condiciones son  $\tau_1=110.6$  fs para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\tau_2=96.1$  fs para  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , siendo la diferencia temporal entre ambos de  $\tau_1-\tau_2=14.5$  fs. Este comportamiento responde al principio de “velocidades terminales”,  $v_{\infty}=(2E/\mu)^{1/2}$ , donde  $E$  es la energía disponible sin considerar excitación vibro-rotacional para el  $\text{CH}_3$ , y  $\mu$  es la masa reducida de  $\text{CH}_3\text{I}$ . La energía disponible asintótica para los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  es diferente debido a la energía de desdoblamiento espín-órbita,  $E_{\text{SO}}=0.943$  eV. Así pues, teniendo en cuenta la energía de un fotón de 267.3 nm, la energía de disociación  $D_0=2.41$  eV y  $E_{\text{SO}}$  la energía disponible para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  será de 2.251 eV y para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  de 1.308 eV. Por tanto, la energía disponible asintótica en el estado  $^1Q_1$  es mayor a la del estado  $^3Q_0$  en  $\approx 1$  eV. Las velocidades terminales que se alcanzan con estas energías disponibles son de 5690 m/s para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , estado  $^1Q_1$ , y de 4334 m/s

para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), estado  $^3Q_0$ . La mayor velocidad terminal en el estado  $^1Q_1$ , implica una mayor aceleración del paquete de ondas tras el cruce no adiabático, lo que experimentalmente se transforma en una mayor velocidad de reacción para dicho canal.

La diferencia temporal encontrada de  $\tau_1 - \tau_2 = 14.5$  fs, está de acuerdo con cálculos clásicos realizados en la Ref. [106], con un modelo unidimensional, donde el tiempo de disociación viene dado por

$$\tau = \int_{R_i}^{R_f} \frac{dR}{\left(2[E - V(R)/\mu]\right)^{1/2}} \quad (3.9)$$

donde  $E$  y  $V(R)$  son las energías disponible y potencial, respectivamente, y  $\mu$  es la masa reducida.  $R_i$  y  $R_f$  son las distancias inicial y final entre los fragmentos. Tomando, por ejemplo,  $R_f = 7$  Å, considerando esta distancia suficientemente grande como para que no haya ya interacción entre los productos de la fotodisociación, los tiempos de reacción que resultan son  $\tau_1 = 115$  fs para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y  $\tau_2 = 95$  fs para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), siendo la diferencia temporal  $\tau_1 - \tau_2 = 20$  fs. Sin embargo, tanto este cálculo como el presentado anteriormente adolecen de un mismo problema: la arbitrariedad en la elección de la distancia “final” de ruptura del enlace.

Es claro que, en cualquier caso, existe una indefinición en el cálculo de “tiempos de reacción”, en el sentido de que el acercamiento en la asíntota se produce hasta distancias infinitas [107,108]. En el experimento, esta indefinición se resuelve debido a las características del láser de sonda empleado. En nuestro caso, el pulso láser de sonda tiene una anchura espectral de  $\approx 2.5$  nm, lo que corresponde con una dispersión de la energía de  $\approx 129$  cm<sup>-1</sup> de mitad de anchura a media altura (HWHM). Esto establece una ventana energética en la detección de los fragmentos CH<sub>3</sub>, detectándose experimentalmente fragmentos CH<sub>3</sub> y I\*( $^2P_{1/2}$ )/I( $^2P_{3/2}$ ) a distancias finitas de su co-fragmento y que todavía interaccionan con una energía potencial en el rango de la HWHM de la dispersión de energía del láser [97].

Así, para introducir esta ventana energética en el cálculo de paquetes de ondas, se simuló el pulso láser de sonda suponiendo un perfil espectral gaussiano para éste, con HWHM de  $\approx 129$  cm<sup>-1</sup>, coincidiendo el máximo de este perfil espectral del pulso con la asíntota del potencial de interacción entre CH<sub>3</sub> y I\*( $^2P_{1/2}$ )/I( $^2P_{3/2}$ ), donde la energía de interacción de los fragmentos es próxima a cero. Teniendo esto en consideración en el cálculo de los transitorios de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), éstos se corresponderán con el promedio de los transitorios posibles para la ventana energética de detección pesados con la función gaussiana. Éstos transitorios se muestran en la Figura 3.38b, para los cuales se han encontrado tiempos de reacción de  $\tau_1 = 113.85$  fs para el canal

$\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\tau_2 = 72.8$  fs para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , siendo la diferencia  $\tau_1 - \tau_2 = 41$  fs.

Esta ventana energética puede ser igualmente tenida en cuenta en los cálculos clásicos, considerando la anchura espectral del láser de sonda,  $129 \text{ cm}^{-1}$  HWHM, en la estimación de los valores de  $R_f$  en los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . Así, los valores de  $R_f$  para los cuales la energía potencial alcanza el valor de  $129 \text{ cm}^{-1}$  con respecto a la asíntota de la superficie son de  $R_f = 10.1a_0$  para el estado  $^3Q_0$  y  $R_f = 7.3a_0$  para el estado  $^1Q_1$ . Para estos valores de  $R_f$  se obtienen tiempos de reacción de  $\tau_1 = 77$  fs para el canal del estado  $^3Q_0$  y  $\tau_2 = 42$  fs para el canal del estado  $^1Q_1$ , lo cual indica una diferencia de 35 fs entre ambos canales de reacción. Nuevamente, tanto los cálculos clásicos como los de paquetes de ondas están en buen acuerdo con los resultados experimentales para  $\text{CH}_3(\nu=0)$ .

Teniendo en cuenta la ventana energética de detección, se han simulado mediante el cálculo de paquetes de ondas [94] los transitorios para fragmentos  $\text{CH}_3$  que se forman sin excitación vibracional ( $\nu=0$ ) y con uno y dos cuantos de excitación vibracional en el modo *paraguas* ( $\nu_2=1$  y  $\nu_2=2$ , respectivamente), para los dos posibles canales de fotodisociación, en correlación con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , pudiendo extraer de las simulaciones los tiempos de reacción para cada canal. Estos tiempos, junto con otros datos igualmente obtenidos de las simulaciones, se encuentran recogidos en la Tabla 3.12 en las columnas sombreadas; junto con estos datos se recogen igualmente los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral a lo largo de la Sección 3.1 con el fin de facilitar la comparación de los mismos.

Como puede observarse en los datos que aparecen en la Tabla 3.13, existe un buen acuerdo entre los valores experimentales y calculados para el tiempo absoluto de reacción en el canal que conduce a  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , de alrededor de  $\approx 100$  fs, independientemente de la excitación vibracional del radical  $\text{CH}_3$ . Otro resultado importante del cálculo, es que no se han encontrado teóricamente diferencias apreciables en los tiempos absolutos de reacción, siendo tanto los tiempos absolutos del canal  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  como del canal  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , prácticamente independientes del estado de excitación vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ , de modo que la diferencia temporal entre ambos canales de reacción es siempre  $\tau_1 - \tau_2 \approx 40$  fs. En cualquier caso, se podría anotar un pequeñísimo incremento en los tiempos absolutos de reacción a medida que aumenta la excitación vibracional en el modo *paraguas*. Estos resultados están en contradicción con los datos obtenidos experimentalmente, como se discutirá más adelante.

	$\nu = 0$		$\nu_2 = 1$		$\nu_2 = 2$	
$\text{CH}_3\text{I} + h\nu \rightarrow$	$\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ (2) $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ (3)		$\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ (2)		$\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ (1) $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}(^2P_{3/2})$ (2)	
	Experimental	Teoría	Experimental	Teoría	Experimental	Teoría
$\tau_1$ / fs	100±10	113.8	90±20	115.6	90±20	118.5
$\tau_2$ / fs	60±6	72.8	78±10	73.7	118±17	74.7
$\tau_3$ / fs	155±15	—	—	—	—	—
$\tau_1 - \tau_2$ / fs	40±6	41.4	12±10	41.9	-28±17	43.8
$\tau_1 - \tau_3$ / fs	55±20	—	—	—	—	—
$t_c$ (1) / fs	75±13	21.8	66±7	21.9	74±16	22.0
$t_c$ (2) / fs	64±7	21.0	50±9	21.0	64±6	21.1
$t_c$ (3) / fs	70±20	—	—	—	—	—
<b>ratio (<math>I/I^*</math>)</b>	0.11±0.02	0.07	0.45±0.08	0.76	1.5±0.2	4.83

**Tabla 3.12.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm mediante cálculos de paquetes de ondas (zona sombreada en malva) y experimentalmente (zona clara) para los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ). Se presentan los datos correspondientes a los tiempos de reacción absolutos y relativos,  $\tau_i$ , constantes de subida temporal,  $t_c$  y ratio ( $I/I^*$ ).

En cuanto a las constantes de subida,  $t_c$ , de los transitorios calculados para los dos canales de reacción, se ha observado que sistemáticamente las constantes para el canal en correlación con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  son ligeramente mayores que las del canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , resultado análogo al experimental aunque en mucha menor extensión. En cuanto a los ratios ( $I/I^*$ ), aparece un claro aumento de éste con la excitación vibracional.

La relación asintótica encontrada experimentalmente  $(I/I^*)_{\nu=0}=0.11\pm0.01$ , no sólo está en buen acuerdo con los valores obtenidos por otros autores (0.08 en [23], 0.064 en [45] y 0.12 en [25] y [30]) sino que también se encuentra en acuerdo razonable con el valor encontrado en los cálculos teóricos aquí descritos de  $(I/I^*)_{\nu=0}(\text{teórico})=0.07$ , lo que indica una buena correlación experimento–teoría para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ). Sin embargo, los valores asintóticos experimentales encontrados para  $(I/I^*)_{\nu_2=1}=0.45\pm0.08$ , son ligeramente superiores a los publicados con anterioridad (0.30 en [26], 0.20 en [45] y 0.37 en [25] y [30]) y los valores calculados teóricamente aquí son incluso superiores a los experimentales,  $(I/I^*)_{\nu_2=1}(\text{teórico})=0.76$ . Algo análogo sucede con las relaciones  $(I/I^*)_{\nu_2=2}$ , ya que el valor que se ha encontrado experimentalmente en este trabajo es de  $(I/I^*)_{\nu_2=2}=1.5\pm0.2$ , mientras que otros autores han publicado valores inferiores (1.1 en



[26] y 0.96 en [45]) y el valor teórico encontrado ha sido  $(I/I^*)_{v_2=2}$  (teórico)=4.83, siendo este valor superior al obtenido experimentalmente en un factor tres.

En líneas generales, el comportamiento del *ratio* asintótico ( $I/I^*$ ) es de aumento con la excitación vibracional en el modo *paraguas*, tanto para los resultados experimentales como para los teóricos, así como los resultados obtenidos con anterioridad por otros autores, como se ha descrito en el párrafo anterior. Este comportamiento responde a un aumento del acoplamiento no adiabático entre los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  con el aumento de la energía vibracional en el modo *paraguas* del  $\text{CH}_3$ , que ha sido mostrado con alta reproducibilidad por diversos autores en el pasado [26,45]. Sin embargo, los valores absolutos para los *ratios* ( $I/I^*$ ) asintóticos aportados por el cálculo, predicen aumentos mucho mayores con la excitación vibracional que los encontrados experimentalmente. Esta discrepancia teoría-experimento puede ser debida a la utilización de un modelo de dimensionalidad reducida, donde el modo de flexión del grupo  $\text{CH}_3$  se modela como una tensión simétrica del grupo C–X. Sería necesario contar con un modelo más realista, que incluyera más dimensiones, para ofrecer una descripción más adecuada del sistema.

Los parámetros  $t_c$  obtenidos del ajuste de los transitorios experimentales y calculados pueden entenderse como las constantes temporales de formación de los correspondientes fragmentos. Los valores de  $t_c$  teóricos y experimentales no pueden compararse directamente, ya que los transitorios teóricos no han sido convolucionados con la forma temporal del pulso láser de sonda. En todo caso, los valores de  $t_c$  son sistemáticamente menores para el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$ , con respecto a los del canal que correlaciona con  $I(^2P_{1/2})$ , tanto los obtenidos experimentalmente como los calculados, como puede verse en la Tabla 3.12. Esta diferencia está relacionada con la topología de las superficies de energía potencial de los estados  $^1Q_1$  y  $^3Q_0$ , siendo más pronunciada la pendiente de la superficie del estado disociativo  $^1Q_1$ .

En cuanto a los resultados de los diferentes tiempos de reacción obtenidos tanto teórica como experimentalmente, existe un buen acuerdo en los tiempos absolutos así como en el tiempo relativo para los canales de fotodisociación que dan lugar a  $\text{CH}_3(v=0)$ . En todo caso, los tiempos absolutos obtenidos teóricamente son ligeramente mayores que los correspondientes tiempos experimentales, siendo el acuerdo cuantitativo para el tiempo relativo.

Esto deja de ser así para los tiempos de reacción correspondientes a los canales que correlacionan con la formación de fragmentos  $\text{CH}_3$  con excitación vibracional en el modo  $v_2$ . Mientras que teóricamente, los tiempos absolutos de los canales que dan lugar a  $I(^2P_{3/2})$  y  $I(^2P_{1/2})$  en correlación con  $\text{CH}_3$  excitado vibracionalmente no varían significativamente,

dejando el tiempo relativo prácticamente constante, experimentalmente se observa que mientras que el canal que correlaciona con  $I^*(^2P_{1/2})$  mantiene su tiempo de reacción aproximadamente constante, el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$  tiene tiempos de reacción significativamente mayores a medida que aumenta la excitación vibracional.

El argumento de las velocidades terminales visto anteriormente puede aplicarse al caso de los canales en los que se producen fragmentos CH<sub>3</sub> con excitación vibracional. Puesto que la energía disponible del canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$  será siempre mayor que la del canal que correlaciona con  $I^*(^2P_{1/2})$  para fragmentos CH<sub>3</sub> en un mismo estado vibracional debido a la energía de desdoblamiento espín-órbita del  $I(^2P)$ , sucederá lo mismo con las velocidades terminales, que serán mayores para el estado  $^1Q_1$  con respecto al estado  $^3Q_0$ . Se esperaría de acuerdo con esta idea, que el canal en correlación con  $I(^2P_{3/2})$  fuese más rápido que el canal en correlación con  $I^*(^2P_{1/2})$  independientemente del estado vibracional del CH<sub>3</sub>, y que lo sea por una diferencia similar. Este es, de hecho, el resultado que arrojan los cálculos. Sin embargo, los resultados experimentales obtenidos revelan otro tipo de comportamiento.

Experimentos con pulsos láser de nanosegundos han revelado que el aumento de excitación vibracional en el modo  $\nu_2$  del fragmento CH<sub>3</sub> afecta a la adiabaticidad del cruce entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , haciendo más efectivo el cruce a medida que aumenta la excitación vibracional y permitiendo así que una mayor fracción del paquete de ondas pase al estado  $^1Q_1$ . Este hecho se ha visto reflejado en los *ratios* ( $I/I^*$ ) asintóticos medidos en experimentos anteriores [26,45] y en los realizados en este trabajo. Por otro lado, cálculos anteriores [75] han revelado que se da un cambio brusco de poblaciones vibracionales en el CH<sub>3</sub> en el cruce no adiabático, lo cual se ha confirmado en trabajos experimentales en los que se han medido las poblaciones vibracionales asintóticas del CH<sub>3</sub>, dando distribuciones más calientes para el estado  $^1Q_1$  [53]. Estas poblaciones se recogen en la Tabla 3.13.

	$\nu=0$	$\nu_2=1$	$\nu_2=2$	$\nu_2=3$	$\nu_2=4$	$\nu_1=1$	$\nu_1=1, \nu_2=1$
<b>P(<math>\nu</math>) canal <math>I^*(^2P_{1/2})</math></b>	0.64	0.31	0.05	—	—	—	—
<b>P(<math>\nu</math>) canal <math>I(^2P_{3/2})</math></b>	0.26	0.29	0.21	0.09	0.03	0.07	0.05

**Tabla 3.13:** Poblaciones vibracionales del CH<sub>3</sub> formado en el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 266 nm tomadas de la Ref. [53].

Parece claro que la clave de las discrepancias entre teoría y experimento se encuentra en las características del cruce no adiabático y su relación con la excitación vibracional final del CH<sub>3</sub>. Por tanto, queda patente que la excitación vibracional del CH<sub>3</sub>

en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  está directamente relacionada con el cruce no adiabático entre los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . Los cálculos de paquetes de ondas presentados en esta Sección predicen que la transición no adiabática ocurre a tiempos muy cortos y, por tanto, a distancias C–I cortas aún como para considerar que los fragmentos  $\text{CH}_3$  e I ya no interaccionan. Se puede argumentar que algunos acoplamientos entre modos normales de vibración de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  sean suficientemente importantes como para afectar la dinámica no adiabática en el cruce hacia los diferentes estados vibracionales del fragmento  $\text{CH}_3$ . Por tanto, una posible explicación para el fallo del modelo teórico en dar cuenta de los tiempos de reacción observados, es precisamente la simplificación que supone considerar la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  como una molécula pseudotriatómica en el marco del modelo de dimensionalidad reducida empleado en los cálculos de dinámica cuántica. Es evidente, que estos acoplamientos en el  $\text{CH}_3\text{I}$  no pueden ser considerados en el cálculo de paquetes de onda aquí presentado. Únicamente, introduciendo más grados de libertad en el modelo teórico, podría entenderse el papel de los acoplamientos entre los modos mencionados sobre la dinámica resuelta en tiempo del proceso disociativo. Sin embargo, pasar de un modelo de tres dimensiones, como el empleado en el presente trabajo, a un modelo de al menos cuatro dimensiones que permitiera una descripción más realista del modo *paraguas* del  $\text{CH}_3$ , resulta muy costoso, aunque se está trabajando en esa dirección.

La importancia de los acoplamientos entre los modos vibracionales del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el paquete de ondas preparado se refleja también en los valores de los *ratios* ( $I/I^*$ ). Tal y como se discutió anteriormente, el *ratio* teórico se incrementa al aumentar la excitación vibracional del  $\text{CH}_3$  en mucha mayor medida que el experimental, deteriorándose el acuerdo teoría-experimento al aumentar el cuanto de vibración en el modo *paraguas*, concluyéndose que este *ratio* también está influenciado por la dinámica temprana del paquete de ondas en la zona del cruce no adiabático.

### 3.2.6.2. Resultados experimentales en la detección de $\text{CH}_3(\nu_1=1)$

Como ya se ha indicado con anterioridad, en este trabajo se han detectado fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_1=1)$  gracias al ancho de banda del láser de sonda. Esto ha permitido obtener el tiempo de reacción del canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ , encontrándose que estos productos aparecen  $\approx 95$  fs más tarde que los correspondientes al canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ . Desgraciadamente los cálculos de paquetes de onda realizados no dan información sobre este modo de vibración del  $\text{CH}_3$  debido a la dimensionalidad reducida del modelo empleado. En todo caso, si se aplica de nuevo el principio de velocidades terminales, la energía disponible para el canal  $\text{CH}_3(\nu_1=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$  es de 1.86 eV, teniendo en cuenta la contribución del cuanto de vibración en el modo  $\nu_1$  (con  $h\nu_1=0.37\text{eV}$ ). La energía

disponible en el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) es, por tanto, algo menor que aquella para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), 2.23 eV, pero no lo suficiente como para explicar un cambio en el tiempo de reacción tan importante en base a consideraciones basadas en la velocidad terminal.

El resultado temporal obtenido para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) confirma la tendencia observada para los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ); esto es, que aquellos canales cuya asíntota se sitúa en el estado  $^1Q_1$  sufren un retraso temporal creciente a medida que aumenta la excitación vibracional del CH<sub>3</sub>. Por tanto, este efecto podría atribuirse de nuevo a razones dinámicas relacionadas con la existencia de fuertes acoplamientos vibracionales en la molécula de CH<sub>3</sub>I que afectan a los procesos que suceden en la intersección cónica entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . La única referencia (indirecta) a este efecto se encuentra en el trabajo de Johnson *et al.* [42], que en el dominio de las frecuencias en experimentos de espectroscopia Raman, encontraron evidencias que sugieren que la extensión del enlace C–I precede temporalmente la actividad vibracional del CH<sub>3</sub> en el modo *paraguas* (en su cambio de geometría tetraédrica en la molécula de CH<sub>3</sub>I a plana en el fragmento libre) en unos pocos femtosegundos. En este caso, se ha observado el mismo fenómeno, pero asociado al modo de tensión simétrica de enlace  $\nu_1$ , con una frecuencia fundamental de 3004 cm<sup>-1</sup> frente a 607 cm<sup>-1</sup> del modo *paraguas*. Sin embargo, el tiempo de retraso observado se antoja demasiado largo en comparación con lo esperado y con los tiempos observados para el modo  $\nu_2$ .

Un efecto que no debe despreciarse es que la detección de la rama  $Q$  de la transición  $1_1^1$  está desintonizada hacia el rojo en 0.4 nm con respecto a la rama  $Q$  de la transición  $0_0^0$ . Esta desintonización implica que la detección del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ ) se produce a una longitud de onda hacia el rojo dentro del pulso láser de sonda con respecto a la longitud de onda central para detectar fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ). Se ha llevado a cabo una simulación basada en un modelo clásico y usando las superficies de energía potencial de Amatatsu *et al.* [76] con el fin de evaluar el efecto de la desintonización mencionada en los tiempos de reacción. Los resultados de esta simulación indican que la desintonización explicaría un retraso entre los dos canales de varios femtosegundos. Este retraso podría verse incrementado ligeramente si consideramos la posibilidad de que el pulso de sonda tenga *trino* (del inglés, *chirp*). En todo caso, ninguno de los efectos mencionados parece explicar un retraso temporal tan largo entre los canales que correlacionan con CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_1=1$ ) y I( $^2P_{3/2}$ ). Por tanto, serían los acoplamientos entre modos en el paquete de ondas inicial y el cruce no adiabático los que estarían detrás de este comportamiento.

### 3.2.6.3. Resultados experimentales en la detección de átomos de yodo, $I^*(^2P_{1/2})$ y $I(^2P_{3/2})$

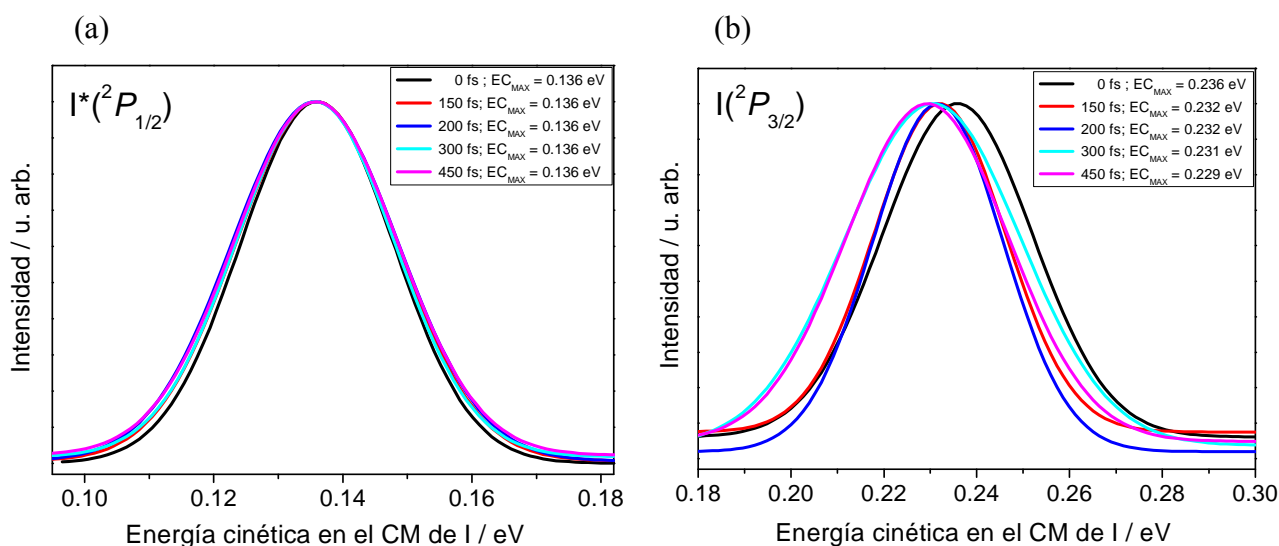
Es de esperar que los resultados obtenidos para los tiempos de fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* cuando se detectan fragmentos  $\text{CH}_3(\nu)$  de forma resonante sean compatibles con aquellos obtenidos cuando se detectan los co-fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ .

Como ya se indicó en el Apartado de resultados, no se ha intentado determinar los *ratios* ( $I/I^*$ ) a partir de las imágenes de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ , ya que a pesar de detectarse éstos por REMPI (2+1), las transiciones REMPI de ambos ocurren a través de estados electrónicos diferentes. Además, como ya se explicó al comienzo de la Sección 3.1.4, incluso para cada uno de los estados espín-órbita del átomo de yodo, varias transiciones REMPI con distintas líneas de fuerza contribuyen al mismo tiempo dado el ancho de banda del pulso láser de sonda. Todo esto hace que las eficiencias de detección de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  sean distintas y no sea sencillo extraer los *ratios* mencionados.

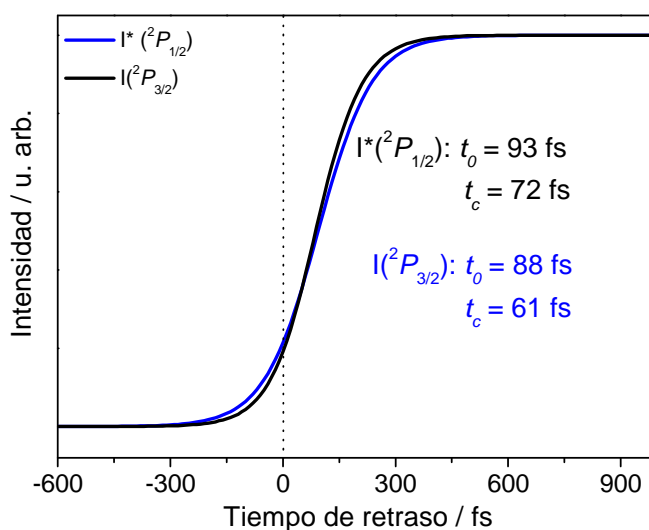
Hay que tener en cuenta que en las imágenes de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ , los anillos corresponden a co-fragmentos  $\text{CH}_3$  para todos los estados vibracionales que se pueblan en la reacción. La comparación más sencilla sería para el canal  $I^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ , pues se sabe que la distribución vibracional del  $\text{CH}_3$  en este canal es fría, encontrándose la mayor parte de la población en  $\nu=0$  (véase la Tabla 3.13). Además, para los canales en los que se obtiene  $\text{CH}_3$  con distinta excitación vibracional en correlación con  $I^*(^2P_{1/2})$ , el tiempo de reacción no varía significativamente. Por tanto, los tiempos de reacción obtenidos a partir de las imágenes de  $I^*(^2P_{1/2})$  deberían ser muy similares a los obtenidos cuando se detecta el fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , tal y como se observa en realidad ( $\approx 100$  fs, en ambos casos). El canal  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$  presenta mayor complicación, puesto que se sabe que en este caso el fragmento  $\text{CH}_3$  se forma con una elevada excitación vibracional, presentando incluso inversión de población, siendo el estado vibracional más poblado  $\nu_2=1$  (véase la Tabla 3.13), además de una población considerable en estados vibracionales superiores. Dado que, además, se ha observado un amplio rango de tiempos de reacción cuando se detectan fragmentos  $\text{CH}_3$  en sus diferentes estados vibracionales en correlación con  $I(^2P_{3/2})$  ( $\approx 60$  fs,  $\approx 78$  fs y  $\approx 118$  fs para  $\nu=0$ ,  $\nu_2=1$  y  $\nu_2=2$ , respectivamente), es esperable que el tiempo obtenido cuando se detecta directamente  $I(^2P_{3/2})$  refleje el promedio ponderado (con las poblaciones vibracionales) de estos valores. El valor de  $116 \pm 13$  fs obtenido experimentalmente para  $I(^2P_{3/2})$  se sitúa indudablemente en este rango, y a continuación se tratará de cuantificar la consistencia de las medidas temporales cuando se detectan fragmentos  $\text{CH}_3$  y fragmentos  $\text{I}$ .

Dado que los tiempos de reacción para los canales que producen  $I^*(^2P_{1/2})$  en correlación con  $CH_3(\nu)$  son muy similares entre sí, mientras que estos cambian significativamente al aumentar la excitación vibracional del  $CH_3(\nu)$  para los canales que producen  $I(^2P_{3/2})$ , y puesto que los picos en las distribuciones de energía cinética del I representan la convolución de las contribuciones correspondientes a los distintos estados vibracionales del  $CH_3$ , cabría esperar cambios en la posición y anchura del pico de  $I(^2P_{3/2})$  en las distribuciones de energía cinética de yodo en el centro de masas para  $\lambda_{sonda}=304.5$  nm. La Figura 3.39 muestra las funciones gaussianas a las que se han ajustado los picos experimentales de las distribuciones de energía cinética de yodo en el CM normalizadas todas ellas al mismo máximo. Como puede verse, no se aprecian cambios significativos en el pico de  $I^*(^2P_{1/2})$  con el tiempo de retraso, con máximo de energía cinética situado a  $0.136 \pm 0.001$  eV. Sin embargo, el pico de  $I(^2P_{3/2})$  sufre un claro desplazamiento hacia energías cinéticas menores y un ensanchamiento a medida que el tiempo de retraso aumenta, con máximo de energía cinética que se reduce de 0.236 eV a 0 fs a 0.229 eV a 450 fs. Este resultado confirma, indirectamente, los tiempos de reacción observados en los experimentos en los que se detectan fragmentos  $CH_3$ .

Es posible estimar los transitorios de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  que se obtendrían promediando los transitorios de los fragmentos  $CH_3$  en  $\nu=0$ ,  $\nu_1=1$ ,  $\nu_2=1$  y  $\nu_2=2$  con las poblaciones vibracionales del  $CH_3$  medidas por Li *et al.* [53] (Tabla 3.13). La Figura 3.40 muestra el resultado de realizar estos promedios para ambos transitorios.



**Figura 3.39:** Evolución temporal de los picos de las distribuciones de energía cinética de I en el CM para (a)  $I^*(^2P_{1/2})$  y (b)  $I(^2P_{3/2})$  con  $\lambda_{sonda}=304.5$  nm. Se muestran las curvas gaussianas correspondientes a los ajustes de las distribuciones de energía cinética experimentales para cada canal, normalizadas al mismo máximo.



**Figura 3.40.** Transitorios esperados para el  $I^*(^2P_{1/2})$  (curva azul) y para el  $I(^2P_{3/2})$  (curva negra) obtenidos mediante el promedio ponderado de los ajustes de los transitorios medidos para los fragmentos  $\text{CH}_3$  en los estados vibracionales  $\nu=0$ ,  $\nu_1=1$ ,  $\nu_2=1$  y  $\nu_2=2$ .

Los parámetros obtenidos para los transitorios promedio son  $t_0=93$  fs y  $t_c=72$  fs para el canal  $I^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  y  $t_0=88$  fs y  $t_c=61$  fs para el canal  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ . De esta manera, se obtiene una diferencia temporal entre los dos canales de  $\tau_1-\tau_2=5$  fs, con el canal  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$  precediendo al canal  $I^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ . El valor de 88 fs para el tiempo de reacción del canal  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$  obtenido a través del promedio de los transitorios medidos de  $\text{CH}_3(\nu)$  es algo menor que el observado experimentalmente en la medida directa ( $116\pm13$  fs). En cuanto al tiempo relativo  $\tau_1-\tau_2=5$  fs es ligeramente superior al obtenido experimentalmente ( $-21\pm6$  fs). Sin embargo, podemos considerar que se trata de valores compatibles, especialmente teniendo en cuenta que el fragmento  $\text{CH}_3$  aparece también con cierta población en los estados  $\nu_2=3$ ,  $\nu_2=4$  y en la banda de combinación ( $\nu_1=1, \nu_2=2$ ), cuyos tiempos de reacción no han podido ser medidos y, por tanto, no han sido incluidos en el promedio. Las poblaciones de estos estados representan el 17% de la población total de  $\text{CH}_3$ , y fácilmente podrían modificar el tiempo promedio estimado para el conjunto en unos femtosegundos. De hecho, si se lleva a cabo una extrapolación de los tiempos de reacción medidos para los distintos estados vibracionales para obtener tiempos estimados para los estados  $\nu_2=3$ ,  $\nu_2=4$  y la banda de combinación ( $\nu_1=1, \nu_2=2$ ) mediante la representación de la Figura 3.22c, el tiempo relativo pasa a ser  $\tau_1-\tau_2=-6$  fs.

Por tanto, se concluye que las medidas de tiempos de reacción realizadas a partir de la detección directa de  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$  proporcionan resultados compatibles con aquellas obtenidas cuando se detecta  $\text{CH}_3$ , y en conjunto proporcionan una descripción temporal consistente del proceso.

### 3.2.6.4. Resultados experimentales en medidas fuera de resonancia

Tal y como se describió originalmente en la Ref. [97] y se ha descrito en el Capítulo 1 de este trabajo, en un experimento de Femtoquímica es posible obtener información sobre las especies transitorias de la reacción de fotodisociación, que aparecen en los transitorios como una componente rápida, por medio de una ligera desintonización del láser de sonda de las transiciones de los fragmentos (véase la Figura 1.15 del Capítulo 1). Este ha sido el objetivo inicial del estudio descrito en el Apartado 3.2.5. Sin embargo, los transitorios allí mostrados no han mostrado el comportamiento señalado en la Ref. [97], donde una primera componente rápida es seguida del comportamiento sigmoideal característico de las especies asintóticas. En su lugar, se han observado transitorios con comportamiento temporal sigmoideal (análogo al caso resonante), en el que el único fenómeno observable debido a la desintonización ha sido, tal como se espera, la disminución de la intensidad de la señal de iones a medida que se aleja la longitud de onda del láser de sonda de la detección resonante.

En relación a estos experimentos fuera de resonancia en el CH<sub>3</sub>I, es importante indicar que la superficie de energía potencial que correlaciona con los productos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (<sup>1</sup>Q<sub>1</sub>) es puramente disociativa, mientras que la superficie que correlaciona con los productos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (<sup>3</sup>Q<sub>0</sub>) posee un pequeño pozo de potencial, tal y como se describe en la Ref. [76]. Esto implica que a medida que nos movemos desde la zona asintótica hacia la región de enlace, el potencial de la superficie <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> aumenta de forma monótona, mientras que el potencial de la superficie <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> decrece. Por tanto, a medida que se desintoniza el láser de sonda hacia el rojo, sólo cabría esperar una componente rápida para el transitorio del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), mientras que el transitorio del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) sólo mostraría un decaimiento de intensidad global, manteniendo su forma asintótica, tal y como se ha observado experimentalmente. La ausencia de una componente rápida en el transitorio del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) a medida que se desintoniza el láser de sonda hacia el rojo puede deberse a que la componente rápida quede oculta por la convolución de la señal de iones con la anchura temporal del propio láser de sonda, que se estima en unos 100 fs. La aplicación de un modelo clásico indica que el posible transitorio rápido obtenido en la evolución del sistema en la superficie <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> debería tener una anchura de unos 10 fs. La convolución de dicha componente rápida con la anchura temporal del láser de sonda produce la desaparición del mismo en el transitorio total. La observación de un transitorio tan rápido requeriría el empleo de pulsos láser de bombeo y sonda más estrechos temporalmente.



### 3.2.7. Conclusiones

- ◆ En este trabajo se ha estudiado el proceso de fotodisociación en tiempo real de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones y pulsos láser de femtosegundos detectando los fragmentos de la fotodisociación ( $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$ ) mediante ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). El estudio ha permitido obtener información sobre anisotropías, *ratios* entre canales de formación, distribuciones de energía cinética y tiempos de reacción.
- ◆ Se han podido determinar los tiempos absolutos de reacción para radicales  $\text{CH}_3$  en distintos estados de vibración generados en los dos canales de reacción posibles, el canal que correlaciona con la formación de átomos de  $\text{I}$  en el estado fundamental,  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y el que correlaciona con la formación de átomos de  $\text{I}$  excitados espín-órbita,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Al canal mayoritario de reacción,  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , le corresponde un tiempo de  $100\pm 10$  fs. A medida que aumenta la excitación vibracional de  $\text{CH}_3$ , se observa que no se manifiestan cambios en los tiempos de reacción en el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , y por el contrario, se observa un claro aumento del tiempo de reacción en el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . Esto es válido tanto para la excitación vibracional en el modo de flexión tipo *paraguas* del  $\text{CH}_3$  ( $\nu_2$ ) como en el modo de tensión simétrica ( $\nu_1$ ).
- ◆ Se ha realizado un estudio comparativo entre los resultados experimentales y los obtenidos a través de cálculos de dinámica cuántica de paquetes de onda no adiabática en las superficies de energía potencial *ab initio* disponibles empleando un modelo de dimensionalidad reducida. En el estudio teórico se ha constatado la importancia de tener en cuenta la ventana óptica de detección, relacionada con las características del pulso láser de sonda, para obtener resultados contrastables con los experimentales. Se han obtenido resultados consistentes para todos los tiempos de reacción en el canal que correlaciona con la formación de yodo en el estado excitado espín-órbita  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , así como para el tiempo de reacción correspondiente al canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$ . Sin embargo, este modelo no ha podido reproducir los tiempos de reacción del canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  para radicales  $\text{CH}_3$  con cierta excitación vibracional. Hemos atribuido la discrepancia a la dimensionalidad reducida del modelo.

- ◆ Los tiempos de reacción obtenidos experimentalmente en la detección resonante directa de fragmentos I son consistentes con los tiempos medidos para el fragmento CH<sub>3</sub> en los distintos estados vibracionales.

### 3.3. Fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I en la banda A con detección no resonante

En esta Sección se presentan los resultados más relevantes del estudio realizado en este trabajo sobre la evolución en tiempo real de las especies transitorias y los productos finales del proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I (y su variante isotópica CD<sub>3</sub>I) en la banda A a 267.3 nm. Este estudio se ha realizado mediante la detección no resonante de fragmentos iónicos CH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CD<sub>3</sub><sup>+</sup> y I<sup>+</sup> empleando la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. En todos los casos se han utilizado pulsos láser de sonda centrados a la longitud de onda fundamental del sistema láser de femtosegundos, 802 nm, posibilitándose así la detección de fragmentos iónicos por ionización multifotónica no resonante. En comparación con los experimentos con detección resonante que se han presentado en la Sección 3.2, en los que el proceso de ionización resonante sólo comienza cuando el sistema ha evolucionado suficientemente a lo largo de la coordenada de reacción (alcanzando la región de acoplamiento óptico), en este caso, cuando el proceso de sonda se realiza muy fuera de resonancia con fotones en el infrarrojo, es posible detectar especies transitorias y además fragmentos libres. El ingrediente adicional de esta estrategia consiste en el empleo de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, que permite obtener resolución en las tres dimensiones espaciales de la distribución de velocidades de los fragmentos y que, acoplado a la técnica de bombeo y sonda en la escala de femtosegundos, permite la monitorización en tiempo real del proceso disociativo. En esta Sección se pretende demostrar cómo empleando un pulso láser de sonda totalmente fuera de resonancia (no resonante) respecto de los fragmentos, junto con cartografía de velocidades, es posible visualizar la dinámica temprana de la ruptura del enlace químico correspondiente al proceso de disociación bajo estudio.

La Sección se estructura en varios Apartados, comenzando con la presentación de los experimentos en los que se ha empleado la técnica convencional de espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*), seguidos de los experimentos de cartografía de velocidades con imágenes de iones, en los que se han detectado de forma no resonante fragmentos CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y la variante isotópica CD<sub>3</sub><sup>+</sup>. A continuación, se presentan los resultados de cartografía de velocidades con imágenes de iones correspondientes a I<sup>+</sup>. La Sección termina con una discusión de los resultados y la propuesta de un mecanismo compatible con las observaciones realizadas.

### 3.3.1. Experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional con detección no resonante

Cuando se emplea la técnica de espectrometría de masas de tiempo de vuelo convencional en combinación con pulsos láser de femtosegundos de bombeo y sonda, habitualmente se integran los picos correspondientes a las diferentes masas en el espectro de masas en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Posteriormente se lleva a cabo un análisis cinético detallado de los transitorios medidos para cada ión y se extrae la información dinámica sobre el o los procesos que se estudian.

En este trabajo, cuando se llevaron a cabo experimentos de bombeo y sonda con CH<sub>3</sub>I empleando un pulso láser de excitación de 267.3 nm y un pulso láser de sonda de 802 nm, que no es resonante con ninguna transición REMPI de los fragmentos CH<sub>3</sub> y I, se encontró que en las proximidades del tiempo cero, es decir, cuando los pulsos láser de bombeo y sonda solapan en tiempo, la señal iónica, tanto de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> como de I<sup>+</sup>, se ve aumentada muy significativamente respecto a otros tiempos de retraso más largos (efecto bombeo-sonda a tiempo cero). Con el fin de investigar este comportamiento se llevaron a cabo, en primer lugar, experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional, midiendo los transitorios del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> y de los fragmentos iónicos CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y I<sup>+</sup>, que constituyen los resultados que se presentan en este primer Apartado, junto con aquellos correspondientes a la variante isotópica CD<sub>3</sub>I.

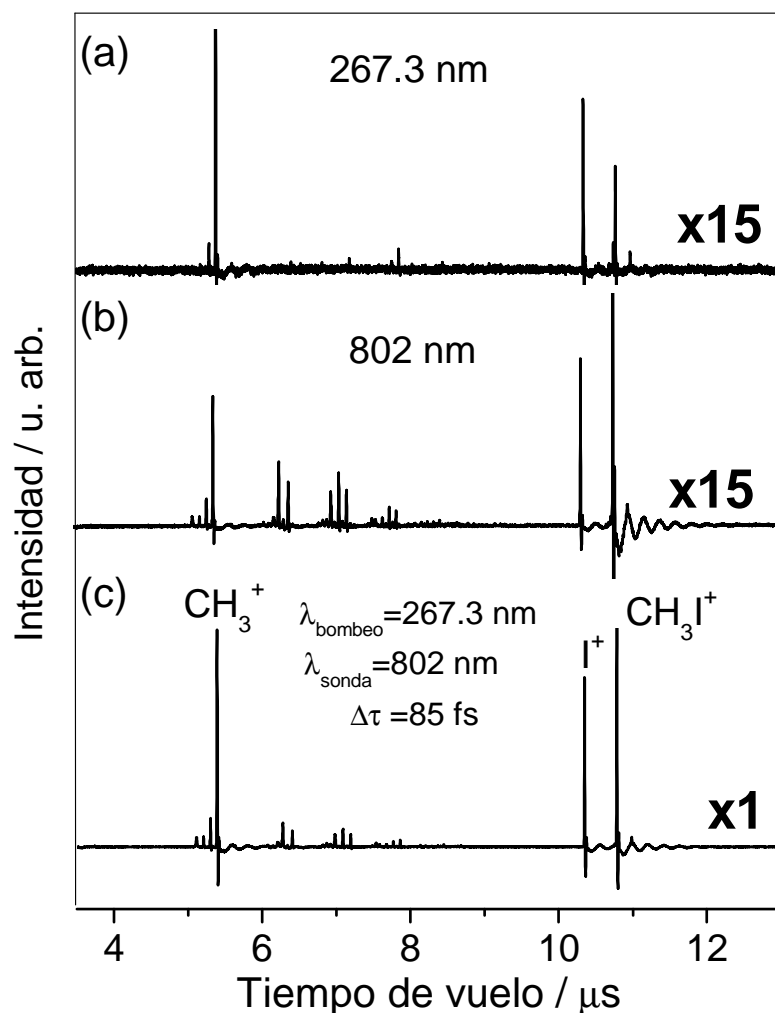
#### 3.3.1.1. Detalles experimentales

Las condiciones experimentales de expansión del CH<sub>3</sub>I para la formación del haz molecular han sido las mismas que las detalladas en el Apartado 3.2.1.1. Estos experimentos se han realizado en la configuración de distancia de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) de 60 cm, descrita ya en el Capítulo 2. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido la relación  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}}=0.79$  V ( $V_{\text{repulsora}}=5200$  V) que garantiza la condición de cartografía de velocidades.

Las condiciones de enfoque de los dos haces láser (267.3 nm y 802 nm) son las mismas que las detalladas en el Apartado 3.2.1.1. y para la búsqueda de la situación de solapamiento espacial y enfoque de los haces láser se aplica el mismo método ya empleado en la Sección 3.1.

La energía de láser de bombeo (267.3 nm) se mantuvo <1 μJ/pulso y la del láser de sonda (802 nm) en ≈25 μJ/pulso. Con estas energías se han estimado unas potencias en la posición focal de ≈10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup> para 267.3 nm y ≈3x10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup> para 802 nm.

Se han medido los espectros de masas de tiempo de vuelo de los iones resultantes de la irradiación de  $\text{CH}_3\text{I}$  con pulsos láser de femtosegundos de 267.3 nm y 802 nm a las potencias indicadas y estos se recogen en la Figura 3.41.



**Figura 3.41.** Espectros de masas correspondientes a  $\text{CH}_3\text{I}$  obtenidos mediante absorción multifotónica con pulsos láser de femtosegundos de (a) 267.3 nm, 1  $\mu\text{J}/\text{pulso}$ , (b) 802 nm, 25  $\mu\text{J}/\text{pulso}$ , (c) 267.3 nm + 802 nm, efecto bombeo y sonda para 85 fs de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

La Figura 3.41a muestra el espectro de masas producido por el láser de 267.3 nm, la Figura 3.41b el producido por el láser de 802 nm y la Figura 3.41c el correspondiente a la acción de ambos pulsos láser de bombeo y sonda para un retraso temporal de 85 fs entre ambos, retraso al cual se experimenta la máxima intensidad global de señal en el espectro de masas. Estos espectros de masas son similares a los presentados en el Apartado 3.2.1.1 (Figura 3.7) y presentan tres picos principales que corresponden a los fragmentos  $\text{CH}_3^+$  y  $\text{I}^+$  y al ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . La señal alcanzada por el efecto bombeo y sonda a 85 fs es hasta 15 veces superior a la señal de cada láser medida independientemente.

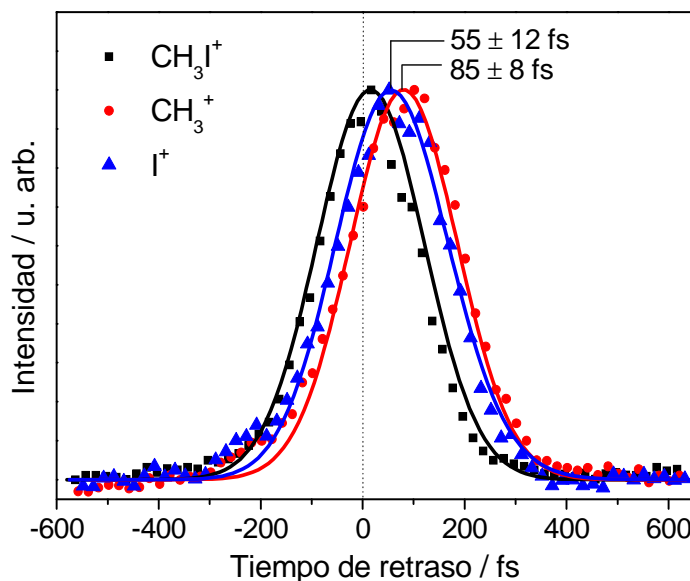
Los picos que aparecen entre los picos de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y I<sup>+</sup>, especialmente a 802 nm, corresponden a iones CH<sub>3</sub>I<sup>n+</sup> y I<sup>n+</sup> múltiplemente cargados.

### 3.3.1.2. Resultados

Integrando cada uno de los picos del espectro de masas en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm se han obtenido los correspondientes transitorios que se muestran en la Figura 3.42. Nótese cómo a tiempos de retraso cortos existe un gran incremento en la señal para los tres iones representados, que tiene una duración de unos 300 fs. Para tiempos de retraso superiores existe un ligero incremento de la señal (difícilmente perceptible en la Figura) para CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y I<sup>+</sup> con respecto a tiempos negativos, no siendo así para CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>. Este incremento de la señal a tiempos largos se mantiene hasta al menos 100 ps de retraso. Todos los transitorios presentan formas temporales de tipo gaussiano, no observándose asimetrías. Se observan además desplazamientos de  $\approx 70$  fs y  $\approx 40$  fs entre los transitorios de los iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y I<sup>+</sup> respecto al del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, respectivamente.

Los transitorios de la Figura 3.42 han sido ajustados empleando una función de decaimiento exponencial, como función de respuesta molecular, convolucionada con una función gaussiana, que representa la correlación cruzada entre los pulsos láser de bombeo y sonda, siendo los parámetros ajustables la constante de tiempo de la función exponencial,  $\tau$ , y la anchura de la gaussiana,  $\omega$ . El tiempo cero se ha definido como el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda correspondiente a la subida instantánea de la función de decaimiento exponencial empleada en el ajuste del transitorio del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>.

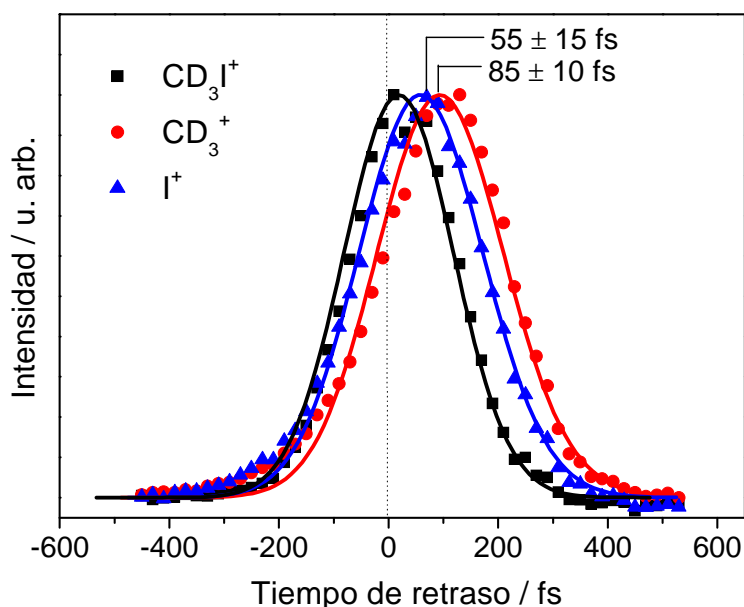
Como puede verse en la Figura 3.42, no se han encontrado asimetrías en ninguno de los transitorios. Los mejores ajustes se han encontrado con una anchura de la gaussiana de  $\omega = 210 \pm 30$  fs para los tres transitorios. Los límites superiores que se han encontrado para la constante de tiempo de las correspondientes funciones de decaimiento exponencial para garantizar la simetría de los transitorios han sido  $\tau = 20 \pm 10$  fs para el ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> (para  $t_0 = 0$ ),  $\tau = 50 \pm 20$  fs para CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (con  $t_0 = 85 \pm 8$  fs), y  $\tau = 40 \pm 20$  fs para I<sup>+</sup> (con  $t_0 = 55 \pm 12$  fs). Estos valores corresponden a promedios de varios conjuntos de medidas y, por tanto, sus errores son la desviación estándar del conjunto.



**Figura 3.42.** Transitorios de los iones  $\text{CH}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  y  $\text{I}^+$  obtenidos al integrar los picos del espectro de masas por tiempo de vuelo en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Los tres transitorios se han normalizado para que su intensidad sea la misma y así facilitar su comparación. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes de los transitorios realizados tal y como se indica en el texto. Se han encontrado desplazamientos de  $70 \pm 8$  fs y  $40 \pm 10$  fs entre los transitorios de  $\text{CH}_3^+$  y  $\text{I}^+$  respecto del transitorio del ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , respectivamente. Se ha utilizado el transitorio de la molécula del ión padre como referencia para la determinación del tiempo cero. Véase el texto para más detalles.

Con el fin de estudiar el posible efecto isotópico en el proceso de fotodisociación, se han realizado los mismos experimentos pero partiendo de una muestra de  $\text{CD}_3\text{I}$ . La Figura 3.43 muestra los transitorios de los iones  $\text{CD}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CD}_3^+$  y  $\text{I}^+$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

Al igual que para  $\text{CH}_3\text{I}$ , todos los transitorios mostrados en la Figura 3.43 para  $\text{CD}_3\text{I}$  presentan formas de tipo gaussiano, no observándose asimetría aparente en los mismos. Los desplazamientos observados entre los transitorios de los iones  $\text{CD}_3^+$  y  $\text{I}^+$  respecto al del ión padre  $\text{CD}_3\text{I}^+$  ( $\approx 70$  fs y  $\approx 40$  fs, respectivamente) son idénticos a los obtenidos para  $\text{CH}_3\text{I}$ . Los transitorios de la Figura 3.43 se han ajustado siguiendo el mismo procedimiento que para  $\text{CH}_3\text{I}$ . Los mejores ajustes se han encontrado con una anchura de la gaussiana de  $\omega = 220 \pm 30$  fs para los tres transitorios. Los límites superiores para la constante de tiempo de las correspondientes funciones de decaimiento exponencial para garantizar la simetría de los transitorios han sido  $\tau = 15 \pm 10$  fs para el ión  $\text{CD}_3\text{I}^+$  (para  $t_0 = 0$ ),  $\tau = 50 \pm 20$  fs para  $\text{CD}_3^+$  (con  $t_0 = 85 \pm 10$  fs), y  $\tau = 30 \pm 20$  fs para  $\text{I}^+$  (con  $t_0 = 55 \pm 15$  fs). Estos valores son prácticamente idénticos a los obtenidos para  $\text{CH}_3\text{I}$ , concluyéndose que no se ha observado efecto isotópico alguno en estos experimentos.



**Figura 3.43.** Transitorios de los iones  $\text{CD}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CD}_3^+$  y  $\text{I}^+$  obtenidos al integrar los picos del espectro de masas por tiempo de vuelo de  $\text{CD}_3\text{I}$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Los tres transitorios se han normalizado para facilitar su comparación. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes de los transitorios realizados tal y como se indica en el texto. Se han encontrado desplazamientos de  $70 \pm 10$  fs y  $40 \pm 15$  fs entre los transitorios de  $\text{CD}_3^+$  y  $\text{I}^+$  respecto del transitorio del ión padre  $\text{CD}_3\text{I}^+$ , respectivamente, idénticos a los obtenidos para  $\text{CH}_3\text{I}$ . Se ha utilizado el transitorio de la molécula del ión padre como referencia para la determinación del tiempo cero. Véase el texto para más detalles.

Un experimento similar al aquí mostrado, empleando espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional, fue realizado en 1993 por Janssen *et al.* para las moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{CD}_3\text{I}$  [35]. En estos experimentos, tras excitar el  $\text{CH}_3\text{I}$  con pulsos láser de bombeo en la zona de longitudes de onda 300-316 nm, se midieron los transitorios correspondientes al ión padre empleando un pulso láser de sonda no resonante centrado a 618 nm. Estos autores propusieron que la dinámica de decaimiento observada en el ión padre es asignable a los estados de Rydberg  $6p^2E_{1/2}$  y  $7s^2E_{3/2}$  del  $\text{CH}_3\text{I}$ , a los que se accede por absorción de dos fotones del láser de bombeo. Se asignaron los tiempos de vida medidos a constantes de tiempo de predisiociación de dichos estados de Rydberg. Más recientemente, Roeterdink *et al.* [90,109] estudiaron la fragmentación de la molécula de  $\text{CF}_3\text{I}$  excitando con pulsos láser de femtosegundos de 264 nm e ionizando a 396 nm, y observaron transitorios similares a los aquí mostrados, que también fueron atribuidos a dinámicas de estados de Rydberg accesibles mediante absorción multifotónica del láser de bombeo.

En nuestro caso, el láser de bombeo centrado a 267.3 nm corresponde a una energía de dos fotones de 9.275 eV con una anchura de banda de  $\approx 0.05$  eV, que se



encuentra en resonancia con varios estados de Rydberg del  $\text{CH}_3\text{I}$  [110]. Estos son los estados 10p, 9d y 10d de la serie de Rydberg que converge al primer potencial de ionización de la molécula a 9.54 eV (estado fundamental del ión  $^2E_{3/2}$ ) y los estados 8s y 6d de la serie de Rydberg que converge con el segundo potencial de ionización de la molécula a 10.17 eV (estado espín-órbita excitado del ión  $^2E_{1/2}$ ). De forma análoga a Janssen *et al.* [35], un posible mecanismo para explicar los transitorios observados para el ión padre en los presentes experimentos sería una transición resonante a dos fotones del láser de bombeo a estos estados de Rydberg, seguida de ionización con uno o más fotones de sonda a 802 nm. En ese caso, la constante de tiempo obtenida en el decaimiento del ión padre sería una medida del tiempo de vida de estos estados Rydberg. En la Ref. [35] se midieron tiempos de vida en el rango de 200 fs a 100 fs en la región de longitudes de onda de excitación de 316 nm a 300 nm. En principio, esto podría ser compatible con nuestras observaciones, puesto que se espera que los tiempos de vida de estados de Rydberg de mayor energía, sean más cortos, incluso por debajo de nuestro límite de detección de  $\approx 50$  fs. Por otra parte, el fuerte efecto isotópico observado en la Ref. [35], donde los tiempos de vida de los estados de Rydberg del  $\text{CD}_3\text{I}$  se encontraron mayores en un factor de  $\approx 4$  respecto de aquellos del  $\text{CH}_3\text{I}$ , no se ha observado en nuestros experimentos. Las constantes de tiempo obtenidas en los presentes experimentos están por debajo de nuestra resolución experimental ( $< 50$  fs) no sólo para el  $\text{CH}_3\text{I}$  sino también para el  $\text{CD}_3\text{I}$ .

En todo caso, la forma de los transitorios para los fragmentos  $\text{CH}_3^+(\text{CD}_3^+)$  y  $\text{I}^+$  mostrados en las Figura 3.42 y Figura 3.43 son muy similares a los correspondientes de los iones padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y  $\text{CD}_3\text{I}^+$ , salvo el retraso positivo observado. Los rápidos transitorios medidos para los fragmentos iónicos pueden deberse a la fragmentación del ión padre (ionización disociativa) o a ionización multifotónica de los fragmentos neutros tras la disociación de  $\text{CH}_3\text{I}/\text{CD}_3\text{I}$ . Es realmente difícil inferir a partir de los transitorios medidos por medio de la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional, cuáles son los procesos responsables de los mismos. Por tanto, es esencial resolver la energía cinética y la anisotropía espacial de los fragmentos para obtener información adicional que nos permita racionalizar las observaciones y asignarlas inequívocamente a los procesos físicos que originan estos observables.

### 3.3.2. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Con el fin de elucidar los mecanismos que contribuyen a la señal iónica aumentada en la zona de tiempo cero entre los pulsos láser de bombeo y sonda mencionada en el Apartado anterior, se ha utilizado la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. De este modo, es posible obtener información acerca de la distribución de energía cinética y anisotropía espacial de los fragmentos iónicos. Se presentan en este Apartado los resultados obtenidos para el fragmento iónico CH<sub>3</sub><sup>+</sup> empleando pulsos láser de femtosegundos de bombeo de 267.3 nm y pulsos láser de sonda de 802 nm.

#### 3.3.2.1. Detalles experimentales

Las condiciones experimentales de expansión del CH<sub>3</sub>I para la formación del haz molecular han sido las mismas que las detalladas en el Apartado 3.3.1.1.

En los experimentos que se describen a continuación, tanto en este Apartado como en los sucesivos dentro de esta Sección 3.3, un primer pulso láser de 267.3 nm resonante con la banda *A* de CH<sub>3</sub>I inicia el proceso, y tras él un segundo pulso láser de 802 nm produce la ionización multifotónica no resonante. De igual manera que se explicó en el Apartado 3.2.1.1, el retraso temporal entre los pulsos láser es controlado mediante una línea de retardo (Capítulo 2, Apartado 2.1.6). La determinación del tiempo cero se ha realizado mediante medidas del comportamiento temporal de la molécula del ión padre, CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>.

Las condiciones de enfoque de los dos haces láser, así como sus energías han sido las mismas que las descritas en el Apartado 3.3.1.1, 1 μJ/pulso y ≈25 μJ/pulso para el láser de bombeo y el láser de sonda, respectivamente. Con estas energías se han estimado unas potencias en la posición focal de ≈10<sup>11</sup> W/cm<sup>2</sup> para 267.3 nm y ≈3×10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup> para 802 nm.

#### 3.3.2.2. Resultados

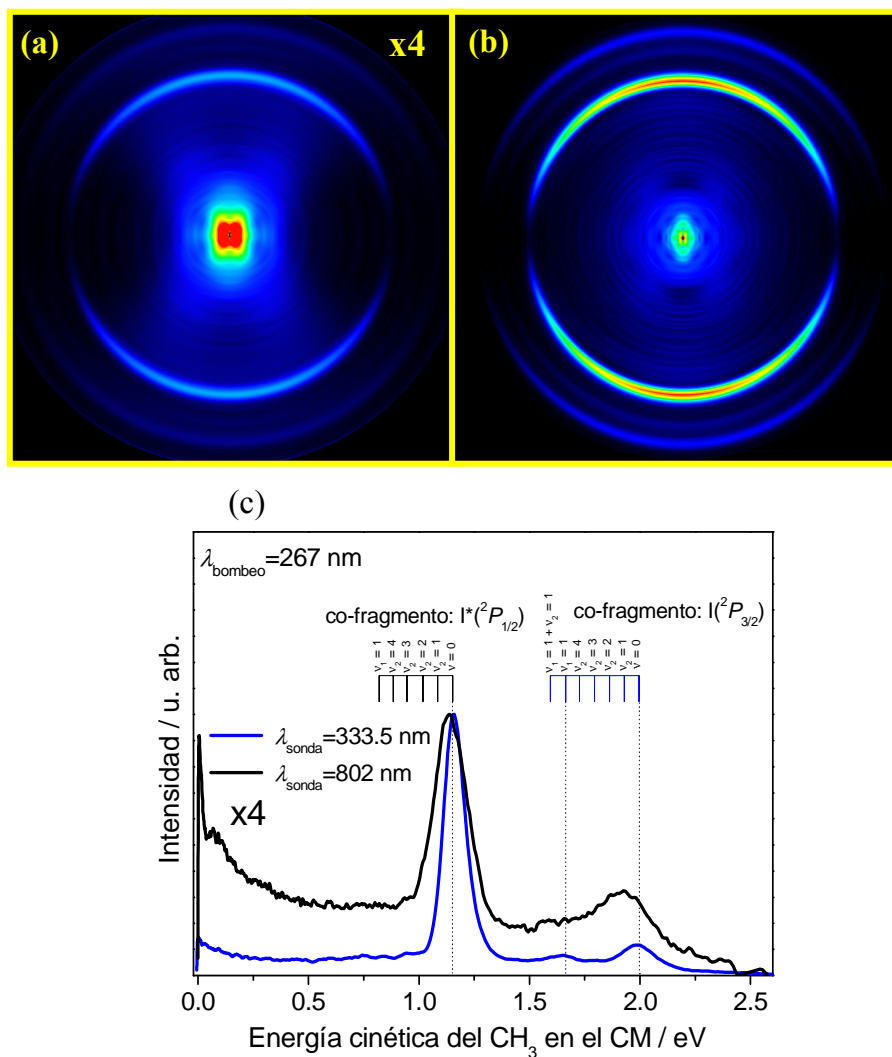
A continuación se presentan los resultados más relevantes del estudio de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm con cartografía de velocidades con imágenes de iones y detección no resonante de los fragmentos CH<sub>3</sub><sup>+</sup> con pulsos láser de sonda de 802 nm.

La Figura 3.44a muestra una imagen invertida de fragmentos  $\text{CH}_3$  procedentes de este proceso para un tiempo de retraso entre los pulsos de bombeo y sonda de 1 ps (situación asintótica). Se observa en la imagen una componente en la parte central que se extiende considerablemente. Esta señal corresponde a iones  $\text{CH}_3^+$  que proceden de procesos de ionización disociativa del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  provocados en su mayoría por absorción multifotónica del láser de 802 nm. Los anillos de la imagen, con anisotropía y anchura características, corresponden a los dos canales de fotodisociación abiertos para el  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  a 267.3 nm, que dan lugar a la formación de  $\text{CH}_3$  en correlación con  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . A modo de comparación, se muestra en la Figura 3.44b una imagen asintótica (tiempo de retraso de 1 ps) medida de igual forma que en la Sección 3.2, es decir, mediante REMPI (2+1) con pulsos láser de 333.5 nm (longitud de onda central de la rama  $Q$  de la banda  $0_0^0$ ; detección resonante de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$ ).

A pesar del parecido entre ambas imágenes, existen también importantes diferencias. Mientras que en la imagen medida con el pulso láser de sonda a 333.5 nm, se selecciona la ionización de un estado vibracional particular del  $\text{CH}_3$  (el estado vibracional fundamental,  $(\nu=0)$ ), en la imagen medida con el pulso láser de sonda centrado a 802 nm, la ionización del  $\text{CH}_3$  es no resonante y, por tanto, se lleva a cabo una ionización multifotónica no selectiva de todos los fragmentos  $\text{CH}_3$ , independientemente de su estado cuántico vibracional. Es importante destacar que, por lo general, la señal de iones obtenida en el experimento resonante es mucho mayor que aquella que se obtiene en el experimento no resonante, puesto que el proceso REMPI (2+1) es mucho más eficiente que la ionización multifotónica no resonante. En todo caso, lo más relevante de este experimento es concluir que la técnica es lo suficientemente sensible como para permitir la detección de fragmentos neutros procedentes de un proceso de fotodisociación por absorción no resonante en un proceso altamente no lineal.

La Figura 3.44c muestra la comparación entre las distribuciones de energía cinética del  $\text{CH}_3$  en el CM obtenidas por integración angular de las imágenes invertidas anteriores. Como hemos dicho anteriormente, en la detección resonante se ionizan de forma selectiva fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el estado vibracional fundamental. A diferencia del experimento resonante, en el experimento no resonante se ionizan además fragmentos  $\text{CH}_3$  en estados excitados del modo vibracional preferentemente activo, que es el modo de flexión o modo *paraguas*,  $\nu_2$ . Este hecho implica que los picos de la distribución de energía cinética sean más anchos y se desplacen hacia energías cinéticas menores que aquellos correspondientes a la detección de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$ . En la parte superior de la Figura 3.44c aparecen señaladas las energías vibracionales de los fragmentos  $\text{CH}_3$  en el CM producidos en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm en correlación con  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . El cambio de anchuras, así como el desplazamiento hacia energías cinéticas menores pueden ser explicados a partir de las poblaciones vibracionales del  $\text{CH}_3$  medidas para ambos canales

de fotodisociación [53]. Para el canal que da lugar a  $I^*(^2P_{1/2})$ , el estado más poblado es  $v=0$ , seguido de  $v_2=1$  y  $v_2=2$ . En cambio, en el canal en el que se obtiene  $I(^2P_{3/2})$ , el estado más poblado es  $v_2=1$  (inversión de población), poblándose además estados vibracionales superiores. Por tanto, la energía cinética del anillo correspondiente a  $I(^2P_{3/2})$  sufre un mayor desplazamiento hacia energías cinéticas menores y mayor ensanchamiento respecto del experimento con detección resonante.



**Figura 3.44.** (a) y (b) Imágenes invertidas de CH<sub>3</sub> para la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm con detección no resonante a 802 nm (a) y detección resonante a 333.5 nm (b). (c) Distribuciones de energía cinética de CH<sub>3</sub> en el CM correspondientes a las imágenes (a) (curva negra) y (b) (curva azul). En la parte superior de (c) aparecen indicadas las energías cinéticas correspondientes a distintos estados vibracionales del CH<sub>3</sub> que se forman en correlación con  $I^*(^2P_{1/2})$  y con  $I(^2P_{3/2})$ . El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en todos los casos.

Como se dijo en el Apartado 3.3.1, cuando se reduce el tiempo de retraso a las proximidades de tiempo cero, se observa un incremento muy significativo de la señal de iones  $\text{CH}_3^+$ . La Figura 3.45 muestra la comparación entre una imagen invertida medida en un experimento con detección no resonante a un tiempo de retraso de 1 ps (similar a la mostrada en Figura 3.44a) y una imagen medida a un tiempo de retraso de 85 fs, para el que se obtiene el máximo de señal de iones  $\text{CH}_3^+$ . El resultado más relevante de esta comparación es que para tiempos de retraso próximos a tiempo cero (85 fs), la imagen muestra unos anillos intensos con unas características y estructura globales muy similares a los observados en la imagen asintótica (1 ps), en las mismas zonas donde aparecen los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ . Debido a esta similitud, y por razones que se apuntarán más adelante, se llamará a estas dos contribuciones “canal  $\text{I}(^2P_{3/2})$ ” y “canal  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ ”. A pesar de las analogías con el caso resonante, se pueden destacar también la siguientes diferencias importantes:

- a) Una mayor intensidad global de  $\text{CH}_3^+$  a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero.
- b) Cambios en el *ratio* entre los canales  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , en la distribución de energía cinética y en las anisotropías.
- c) Presencia de un nuevo anillo a menor energía cinética que los anteriores y con una marcada anisotropía.

Las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el centro de masas correspondientes a las imágenes de las Figuras 3.45a y 3.45b se muestran en la Figura 3.45c. Como puede apreciarse en la Figura, la distribución de energía cinética medida a un tiempo de retraso de 85 fs muestra la presencia de lo que parecen ser los mismos canales de fotodisociación asintóticos,  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ , con la salvedad de que aparecen ligeramente desplazados a energías cinéticas menores y significativamente ensanchados en energía. Así mismo, aparece un pico adicional a 0.6 eV, también bastante ancho en energías, y que corresponde al anillo anisotrópico más interno de la imagen mostrada en la Figura 3.45b. Este anillo ha sido asignado tentativamente a un canal de ionización disociativa del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$ .

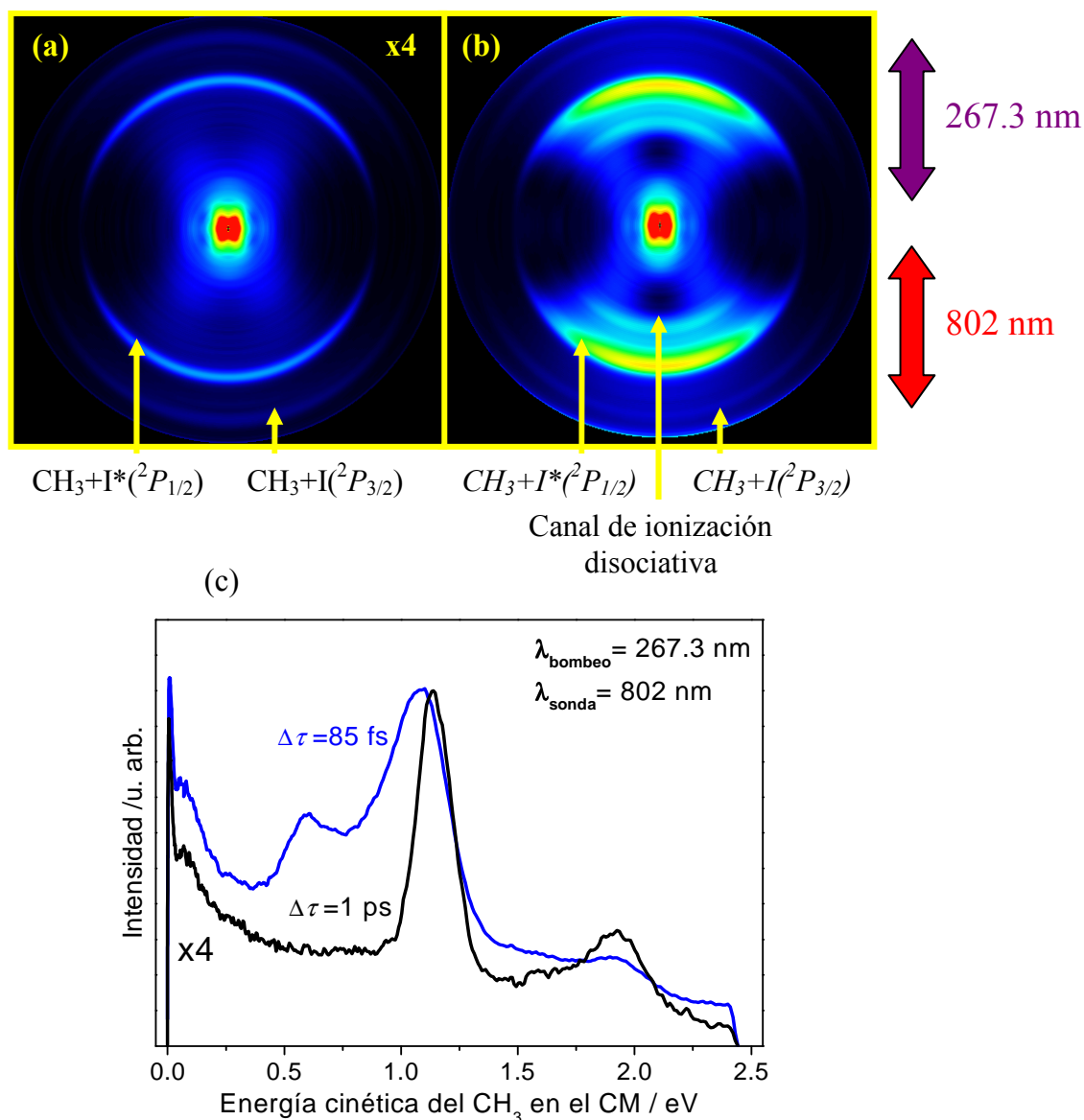
La Figura 3.46 muestra las distribuciones angulares obtenidas a partir de los anillos observados. Como ya se ha indicado anteriormente, para un proceso de disociación que ocurre por absorción de un fotón, la distribución angular esperada viene dada por

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta)] \quad (3.10)$$

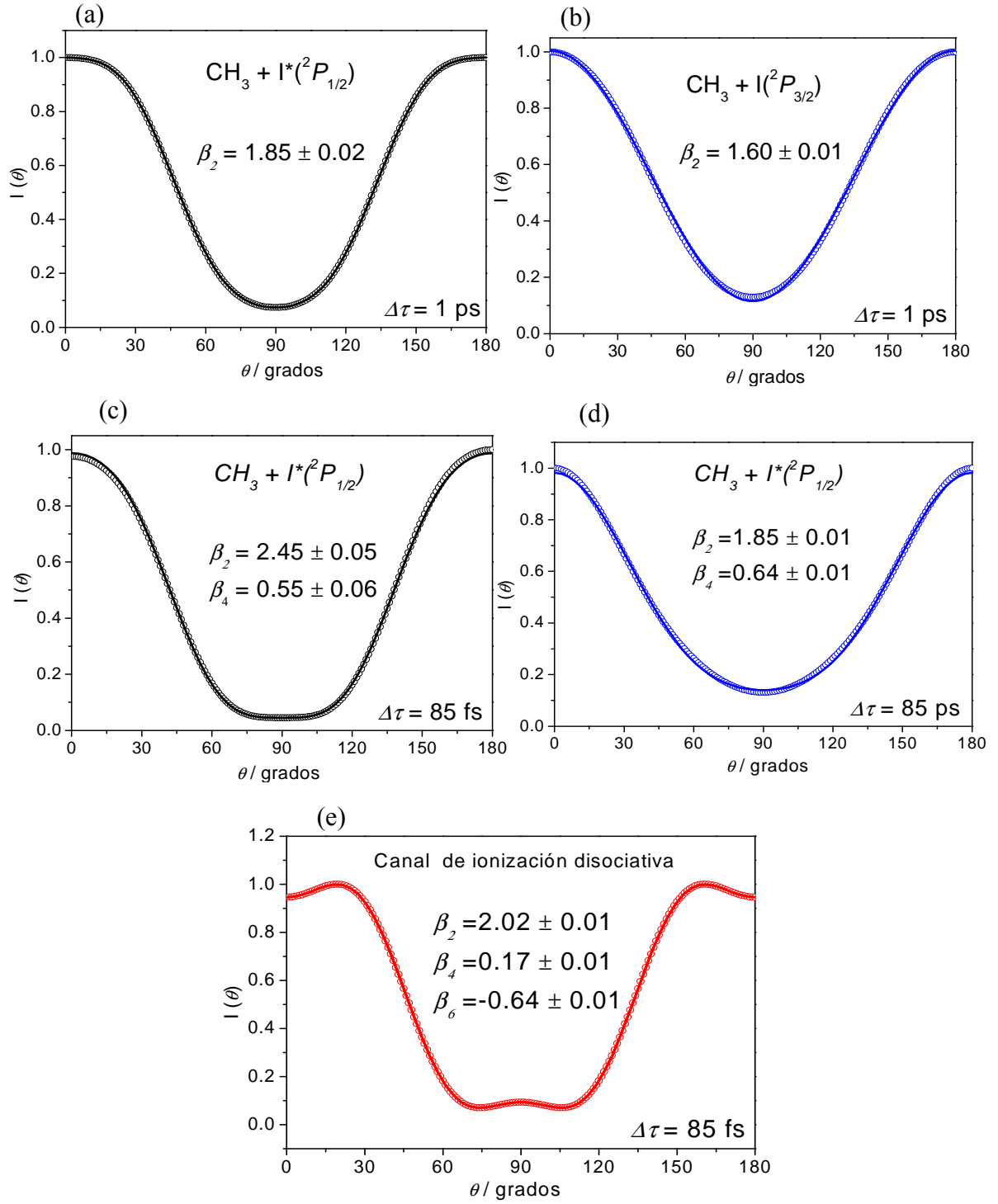
Sin embargo, para transiciones multifotónicas, es necesario expandir la serie para incluir polinomios de Legendre de orden superior según

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi} [1 + \beta_2 P_2(\cos \theta) + \beta_4 P_4(\cos \theta) + \beta_6 P_6(\cos \theta) + \dots] \quad (3.11)$$

donde  $P_4(\cos\theta)$  y  $P_6(\cos\theta)$  son los polinomios de Legendre de 4° y 6° orden y  $\beta_4$  y  $\beta_6$  son los parámetros de anisotropía de 2° y 3° orden, respectivamente.



**Figura 3.45.** Imágenes invertidas correspondientes a la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm con ionización no resonante (a 802 nm) de los fragmentos  $\text{CH}_3$  (a) a un 1 ps y (b) 85 fs de tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Este último caso corresponde al tiempo de retraso al que se obtiene el máximo de señal de  $\text{CH}_3^+$ . Se indica la asignación de los distintos anillos observados a canales de disociación o ionización disociativa. (c) Distribuciones de energía cinética de  $\text{CH}_3$  en el CM correspondientes a las imágenes (a) (curva negra) y (b) (curva azul). Las intensidades del canal  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  en ambas distribuciones han sido normalizadas, para lo cual se ha multiplicado por cuatro la intensidad de la distribución medida al tiempo de retraso de 1 ps (condición asintótica). Véase el texto para más detalles.



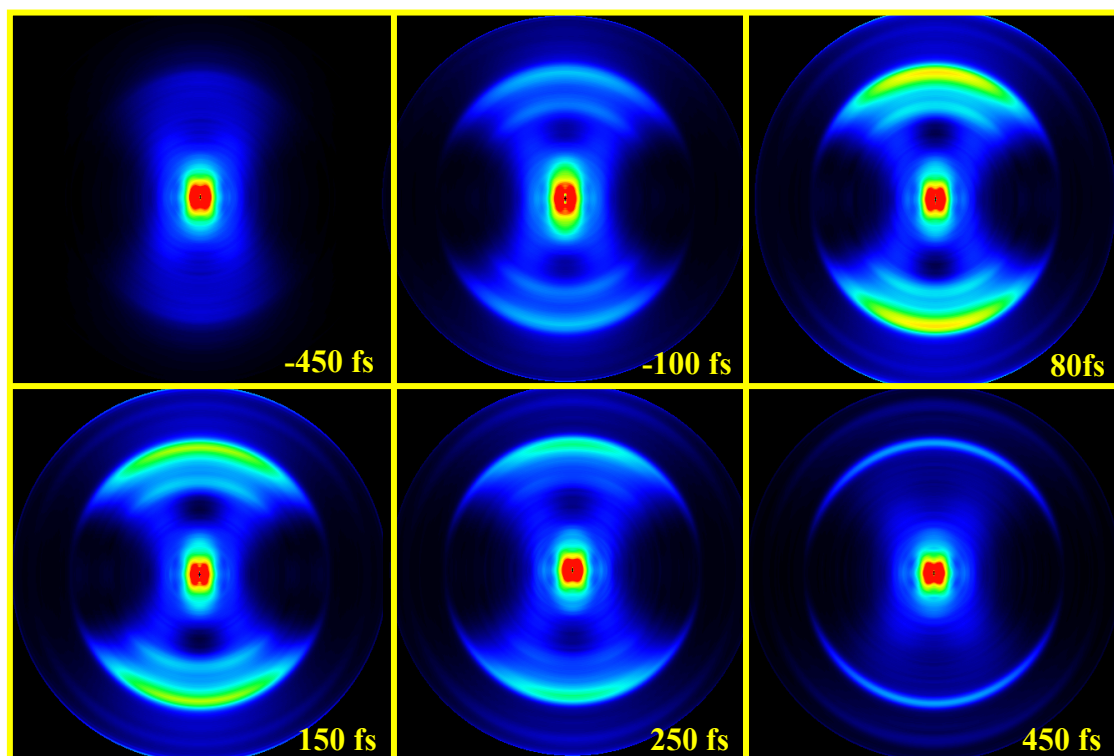
**Figura 3.46.** Distribuciones angulares de los distintos anillos observados en las imágenes de la Figura 3.45 cuando el retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps (a,b) y 85 fs (c, d, e). Los círculos representan las distribuciones angulares experimentales y las líneas continuas los correspondientes ajustes. (a) Canal  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , (b) canal  $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$ , (c) canal equivalente a  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , (d) canal equivalente a  $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$  y (e) canal de ionización disociativa. Se muestran en cada figura los valores de los parámetros de anisotropía resultantes de cada ajuste.

Las distribuciones angulares correspondientes a los canales CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CH<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) de la imagen medida a un tiempo de retraso de 1 ps (situación asintótica) se han ajustado a la Eq. (3.10), obteniendo valores del parámetro de anisotropía  $\beta_2=1.85\pm0.02$  y  $\beta_2=1.60\pm0.01$ , respectivamente, que son similares a los obtenidos en los experimentos con detección resonante del fragmento CH<sub>3</sub> (véase el Apartado 3.2.1.2). Sin embargo, las distribuciones angulares correspondientes a los anillos de la imagen medida a un tiempo de retraso de 85 fs han tenido que ser ajustadas a la Eq. (3.11). Para el anillo correspondiente al canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), los valores de los parámetros de anisotropía son  $\beta_2=2.45\pm0.05$  y  $\beta_4=0.55\pm0.06$ , mientras que para el canal CH<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) se han obtenido  $\beta_2=1.85\pm0.01$  y  $\beta_4=0.64\pm0.01$ ; en el caso del canal asignado a ionización disociativa, el mejor ajuste se ha encontrado incluyendo los tres primeros términos de la Eq. (3.11) con  $\beta_2=2.02\pm0.01$ ,  $\beta_4=0.17\pm0.01$  y  $\beta_6=-0.64\pm0.01$ .

La Figura 3.47 muestra una secuencia de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Las imágenes seleccionadas en esta Figura forman parte de una secuencia de 60 imágenes tomadas a intervalos de 30 fs como parte de un experimento típico. Nótese que a tiempos de retraso muy negativos, -400 fs, donde el pulso láser de sonda llega antes que el de bombeo, no se aprecia la presencia de anillos. Únicamente aparece una señal de iones en la parte central de la imagen, a energías cinéticas bajas, que se corresponde con la suma de señales de ionización producidas por cada pulso láser independientemente y no muestra cambios con el tiempo de retraso.

A tiempos de retraso positivos, 450 fs, la imagen presenta los dos anillos característicos de los canales CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CH<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), de menor a mayor energía cinética. A medida que aumenta el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, desde -200 fs hasta 200 fs, comienzan a distinguirse con claridad tres anillos anisotrópicos que aumentan de intensidad, pasando por un máximo a tiempos de retraso en torno a  $\approx 90$  fs. Como se ha dicho anteriormente, los anillos más externos observados en este rango de tiempos de retraso son equivalentes a aquellos correspondientes a los canales de fotodisociación CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CH<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) medidos a tiempos de retraso largos (situación asintótica). El anillo más interno del canal asignado tentativamente a ionización disociativa sólo aparece a tiempos cercanos a tiempo cero; es decir, cuando hay un fuerte solapamiento temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda.



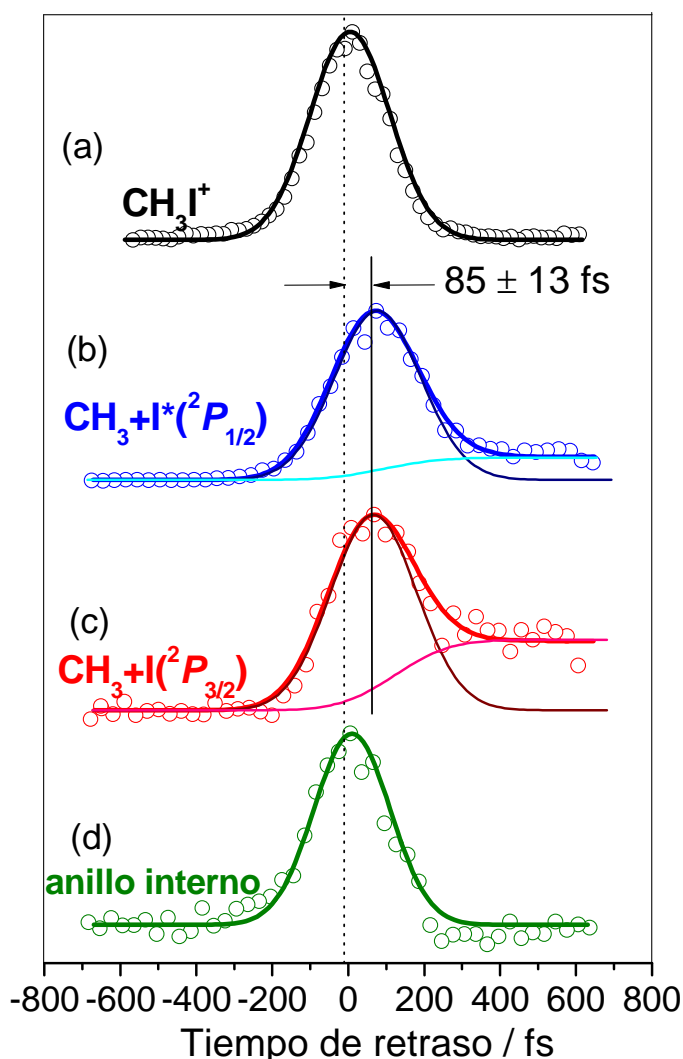


**Figura 3.47.** Secuencia de imágenes del fragmento  $\text{CH}_3^+$ , invertidas mediante el método pBasex, en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Valores negativos del tiempo de retraso indican que el pulso de sonda llega antes que el pulso de bombeo y viceversa. La escala de colores se ha mantenido constante con el fin de apreciar los cambios en intensidad de las imágenes. A partir de tiempos de retraso de alrededor de 450 fs, se aprecian los dos anillos característicos del proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A. A tiempos cercanos a tiempo cero, la intensidad de los anillos aumenta significativamente y aparece un nuevo anillo (más interno) que desaparece a tiempos de retraso asintóticos.

Se estudiará en primer lugar el comportamiento temporal de cada una de las tres contribuciones principales observadas en las imágenes de  $\text{CH}_3^+$ : el anillo que aparece en la región en torno a  $\approx 0.6$  eV, el de la región  $\approx 1.14$  eV y el de la zona en torno a  $\approx 1.9$  eV (véase la Figura 3.46(c)). Estos transitorios se muestran en la Figura 3.38 donde se presenta además el transitorio de la molécula ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , detectado en las imágenes de forma simultánea al fragmento  $\text{CH}_3^+$ , que ha servido para definir el tiempo cero.

Como puede verse en la Figura 3.48 el comportamiento temporal de los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$  es muy similar; ambos presentan una subida en intensidad cuyo máximo está desplazado con respecto al máximo del transitorio del  $\text{CH}_3\text{I}^+$  unos 70 fs y, posteriormente, la intensidad decrece hasta un cierto valor, superior a la intensidad de señal inicial (a tiempos de retraso negativos). Esta *meseta* en los transitorios se mantiene al menos hasta tiempos de retraso de 100 ps y corresponde al proceso asintótico mencionado anteriormente; es decir, a la ionización de fragmentos  $\text{CH}_3$  neutros

procedentes de la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I, por absorción multifotónica del pulso láser de sonda de 802 nm.



**Figura 3.48.** Transitorios de los fragmentos  $\text{CH}_3^+$  para los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detección no resonante mediante ionización multifotónica a 802 nm. Los círculos representan los datos experimentales mientras que las líneas continuas son los ajustes realizados (véase el texto para más detalles). (a) Transitorio de la molécula ión padre,  $\text{CH}_3\text{I}^+$ . (b) Transitorio del canal  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . (c) Transitorio del canal  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$ . (d) Transitorio del canal asignado a ionización disociativa (anillo interno). En los paneles (b) y (c) aparecen las contribuciones al ajuste total de las funciones de decaimiento exponencial y sigmoidal de Boltzmann empleadas como función de ajuste de la respuesta molecular.

Los transitorios de los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$  de la Figura 3.48 se han ajustado con una función de respuesta molecular, consistente en la suma de una función de decaimiento exponencial y una función de Boltzmann sigmoidal (que simula el comportamiento asintótico), convolucionada con una gaussiana, de anchura a mitad de

altura  $\omega$ , que representa la correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda. La función de respuesta molecular se expresa según

$$S = A \left( A_1 e^{-(t-t'_0)/\tau} \right) + B \left( S_f + \frac{S_0 - S_f}{1 + e^{(t-t_0)/t_c}} \right) \quad (3.12)$$

donde,  $A_1$  es el coeficiente de la exponencial decreciente,  $t'_0$  es la posición temporal del máximo de la función exponencial,  $\tau$  es la constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial,  $S_0$  es el valor mínimo de la función de Boltzmann sigmoidal y  $S_f$  es el valor máximo,  $t_0$  es el tiempo a mitad de la subida de la sigmoidal y  $t_c$  es la constante de tiempo de subida de la sigmoidal. Los parámetros  $t'_0$  y  $t_0$  no tienen por qué ser iguales, ya que se trata de dos procesos que se pueden considerar *independientes*.  $A$  y  $B$  son las amplitudes de ambas funciones que conforman la función de respuesta molecular.

En el caso de los transitorios correspondientes al ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y al canal asignado a ionización disociativa (anillo interno), la función de respuesta molecular se ha modelado con una función de decaimiento exponencial, cuyo máximo está situado a tiempo cero,  $t_0=0$ .

En los ajustes de todos los transitorios se ha empleado una gaussiana como función de convolución con  $\omega = 220 \pm 20$  fs. Para los transitorios del ión padre  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y del canal asignado a ionización disociativa, los parámetros empleados han sido  $\tau = 20 \pm 10$  fs y  $\tau = 5 \pm 10$  fs, respectivamente.

En cuanto a los ajustes de los transitorios de los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ , los parámetros empleados son  $\tau = 30 \pm 20$  fs,  $t_0 = 100$  fs y  $t_c = 20 \pm 10$  fs en ambos casos. Las razones entre las amplitudes de la función de decaimiento exponencial a la función sigmoidal son  $A/B = 49$  y  $19$  para los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ , respectivamente. Dada la forma de los transitorios medidos, únicamente se puede proporcionar un límite superior para la constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial ( $< 50$  fs) considerando la anchura de la función de correlación cruzada empleada.

El tiempo de retraso de  $\approx 85$  fs medido para el máximo de los transitorios de los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$  obtenidos a partir de las imágenes de  $\text{CH}_3^+$  es comparable al tiempo encontrado en los transitorios medidos sin resolución en la energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$ , por integración del pico correspondiente en el espectro de masas por tiempo de vuelo (Apartado 3.3.1.2).

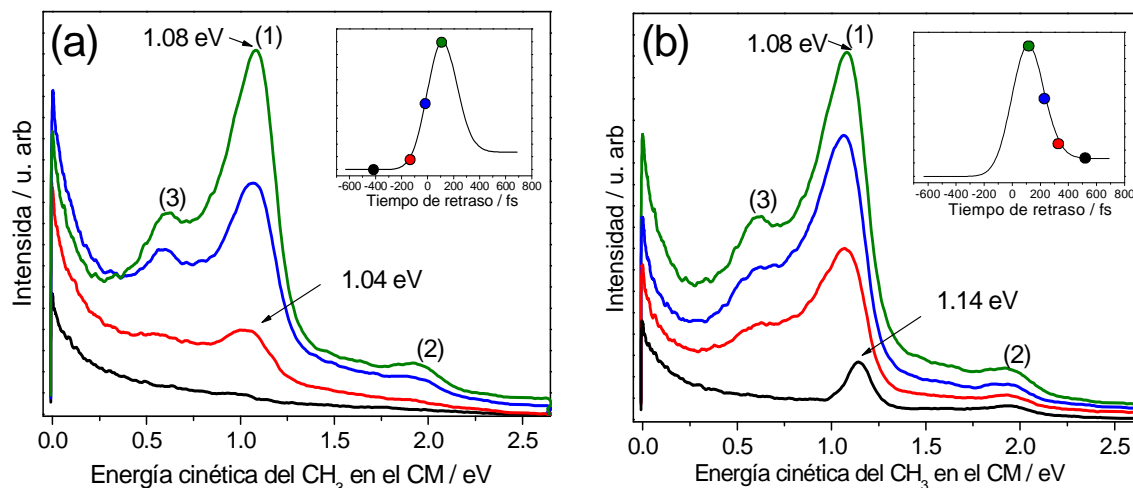
A continuación, se procederá a evaluar la variación de las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$  en el CM con el tiempo de retraso. La Figura 3.49 muestra una selección de la secuencia de distribuciones medidas en función del tiempo de retraso.

La Figura 3.49a presentan los tiempos menores, mientras que en la Figura 3.49b se muestra la región de retrasos positivos. En cada una de las Figuras se incluye en la parte superior derecha la curva de ajuste del transitorio del canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (Figura 3.48b), como guía temporal del proceso.

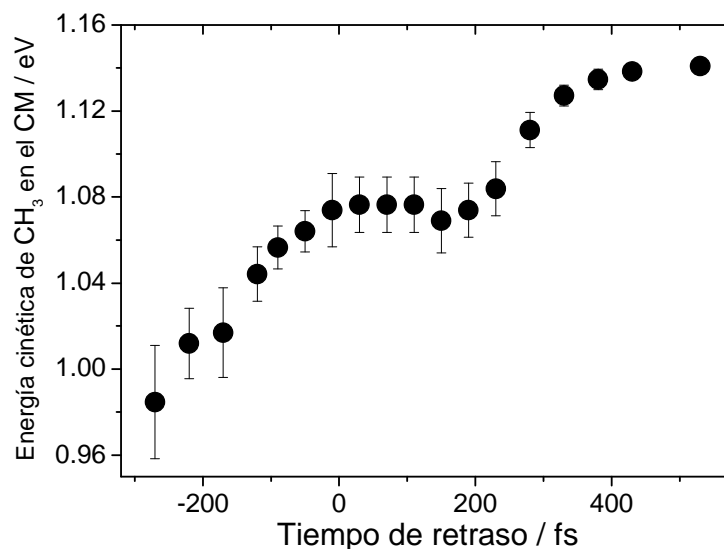
A tiempos de retraso muy negativos, -500 fs, la distribución de energía cinética muestra la señal de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> de fondo correspondiente a la suma de las contribuciones de cada láser por separado. En cambio, a partir de 500 fs, se obtiene la distribución de energía cinética correspondiente a la situación asintótica, donde se distinguen los picos correspondientes a los canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A, CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). A tiempos de retraso intermedios, y especialmente a aquellos próximos al solapamiento temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda, las distribuciones de energía cinética muestran picos similares a los del caso asintótico, salvo que estos se encuentran desplazados ligeramente hacia energías cinéticas más bajas y ensanchados en energía, tal y como se observó en la Figura 3.44c. Además, el desplazamiento de los picos hacia menores energía cinéticas, especialmente para el canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), disminuye al aumentar el tiempo de retraso, hasta que desaparece a tiempos de retraso suficientemente largos en la región en la que se recupera la situación asintótica.

El comportamiento temporal del máximo del pico de la distribución de energía cinética para el canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) se encuentra representado en la Figura 3.50. Como puede verse en esta Figura, la energía cinética del máximo del pico del canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) disminuye a medida que nos movemos en tiempo desde el valor de la zona asintótica (1.14 eV) hacia tiempos de retraso negativos, con un mínimo suave y una zona plana en las proximidades de tiempo cero, para continuar disminuyendo a tiempos de retraso negativos a valores por debajo de 1.0 eV. Un comportamiento similar parece atribuirse para el canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (es decir, para el pico de menor intensidad alrededor de 2 eV), aunque es mucho menos claro debido a la menor relación señal/ruido del correspondiente pico en las distribuciones de energía cinética.

Finalmente, el canal adicional que no puede atribuirse a la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda A y que aparece a una energía cinética menor de 0.6 eV, es claramente más rápido que los demás y de una naturaleza puramente multifotónica, respecto tanto del pulso láser de bombeo como del de sonda. Además, el máximo del pico en la distribución de energía cinética correspondiente a este canal se mantiene en la misma posición (0.60 eV), independientemente del tiempo de retraso.

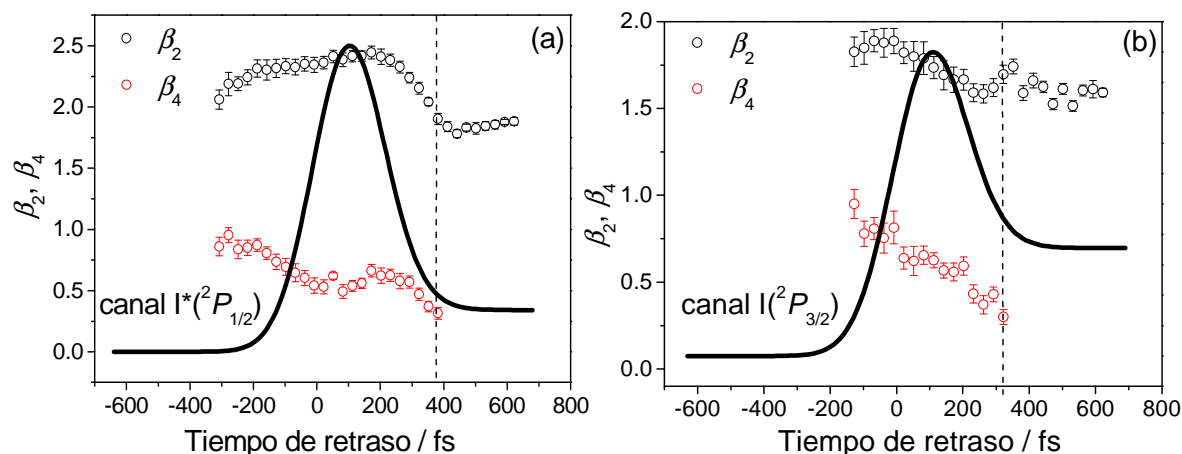


**Figura 3.49.** Distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$  en el CM medidas en función del tiempo de retraso de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). (a) Distribuciones de energía cinética desde -400 fs hasta 85 fs. (b) Distribuciones de energía cinética desde 85 fs hasta 500 fs. En cada una de las figuras aparece en la parte superior derecha la curva del ajuste del transitorio de la región de energía cinética del canal  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ . Los círculos de colores de este transitorio representan la posición temporal de las correspondientes distribuciones de energía cinética. Los picos indicados con (1), (2) y (3) corresponden a la asignación a los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$ ,  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2\text{P}_{3/2})$  y un canal de ionización disociativa del  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , respectivamente.



**Figura 3.50.** Representación de la energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$  en el centro de masas correspondiente al máximo del pico atribuido al canal  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2\text{P}_{1/2})$  en la distribución de energía cinética en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Las barras de error de cada punto corresponden a la desviación estándar de varios conjuntos de medidas de secuencias de imágenes.

La integración radial de la secuencia de imágenes a lo largo del radio correspondiente a cada una de las regiones de los anillos principales permite obtener la distribución angular de cada uno de ellos en función del tiempo de retraso. La Figura 3.51 muestra los valores obtenidos para  $\beta_2$  y  $\beta_4$  en función del tiempo de retraso para los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$ .



**Figura 3.51.** Valores de los parámetros de anisotropía  $\beta_2$  y  $\beta_4$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda para los canales  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  (a) y  $\text{CH}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$  (b). A tiempos de retraso próximos a tiempo cero, las distribuciones angulares requieren un ajuste con los parámetros de anisotropía  $\beta_2$  y  $\beta_4$ , mientras que a tiempos de retraso largos basta un único parámetro de anisotropía  $\beta_2$ . La línea vertical punteada representada en cada panel indica la zona de tiempos de retraso a partir del cual el ajuste se realiza con un único parámetro de anisotropía  $\beta_2$  (zona asintótica). Se representa en cada panel la curva del ajuste del transitorio del canal correspondiente como guía temporal visual. Las barras de error de los valores de los parámetros de anisotropía corresponden a la desviación estándar del conjunto de medidas.

Como ya se vio anteriormente en este Apartado, las distribuciones angulares obtenidas a tiempos de retraso próximos a tiempo cero se ajustan empleando la Eq. (3.11) con los parámetros de anisotropía  $\beta_2$  y  $\beta_4$ , mientras que a tiempos de retraso por encima de 300 fs, que corresponden a la zona asintótica en el transitorio, las distribuciones angulares se ajustan perfectamente utilizando la Eq. (3.10) con un solo parámetro de anisotropía,  $\beta_2$ .

La Tabla 3.14 recoge los valores promedio de los parámetros de anisotropía para los tres principales canales observados para los tiempos de retraso de 85 fs y 500 fs.

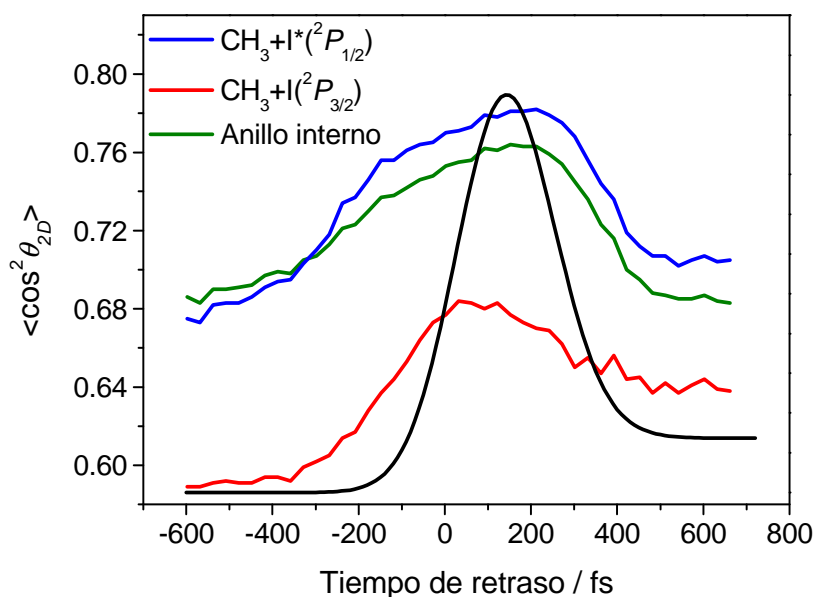
	$\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$		$\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$	
	85 fs	500 fs	85 fs	500 fs
$\beta_2$	$2.35 \pm 0.05$	$1.86 \pm 0.02$	$1.85 \pm 0.10$	$1.64 \pm 0.10$
$\beta_4$	$0.58 \pm 0.06$	—	$0.64 \pm 0.10$	—

**Tabla 3.14.** Valores de los parámetros de anisotropía  $\beta_2$  y  $\beta_4$  para los canales  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$  a los tiempos de retraso de 85 fs y 500 fs. Esta tabla muestra el promedio de los valores encontrados para los conjuntos de medidas realizados. Los errores son la desviación estándar del conjunto.

A la vista de los resultados mostrados para los parámetros de anisotropía, es evidente que existe una mayor anisotropía en las distribuciones angulares obtenidas a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero respecto de aquella correspondiente a tiempos de retraso largos (zona asintótica). Esta anisotropía más acusada observada a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero puede caracterizarse por medio del valor promedio del  $\cos^2 \theta_{2D}$  pesado por la población de cada ángulo  $\theta_{2D}$  del laboratorio en dos dimensiones. Este ángulo es el ángulo polar medido desde la dirección del eje de polarización del pulso láser de bombeo en el plano del detector de imágenes y obtenido directamente a partir de las imágenes medidas [111]. La Figura 3.52 muestra el promedio  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en función del tiempo de retraso para los canales correspondientes a los tres anillos anisotrópicos característicos observados en las imágenes. Como puede verse, todas las distribuciones angulares son considerablemente más estrechas en las proximidades de tiempo cero; es decir, cuando los pulsos láser de bombeo y sonda solapan temporalmente.

El aumento de la anisotropía a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero puede tener dos posibles causas. La primera de ellas es que el proceso de absorción en esa región no sea un proceso de un único fotón. Los procesos multifotónicos inducidos por el pulso láser de bombeo pueden dar lugar a distribuciones angulares más estrechas, de acuerdo con la Eq.(3.11).

El segundo efecto que puede causar un aumento de la anisotropía en las proximidades de tiempo cero está relacionado con la dinámica de alineamiento molecular de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  debido al pulso láser intenso de 802 nm [111], el cual puede concentrar la probabilidad de encontrar el eje molecular en las proximidades del eje vertical (para polarización vertical del láser). Este efecto se reflejaría en un estrechamiento de las distribuciones angulares en torno al ángulo  $\theta_{2D}$  [111].



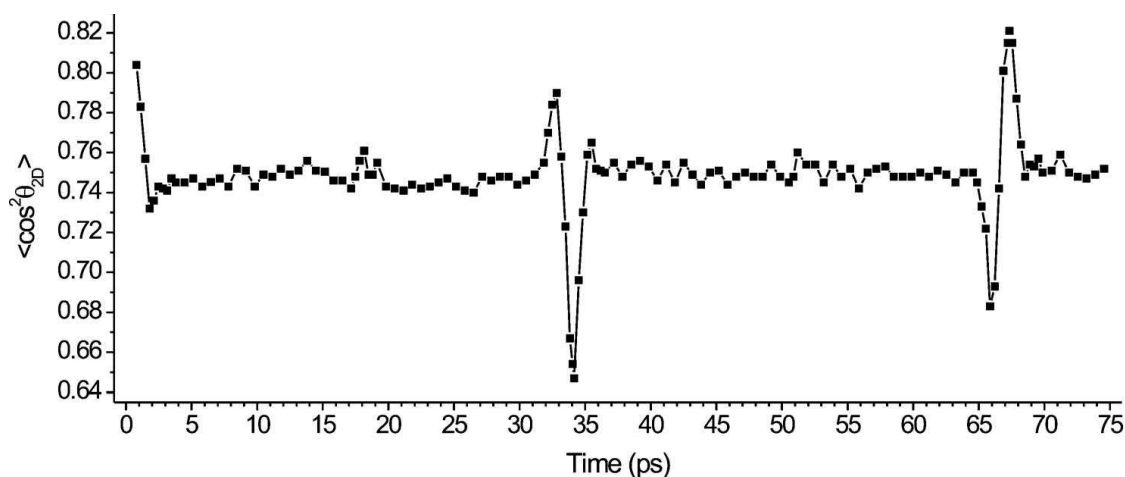
**Figura 3.52.** Anisotropía de los tres anillos observados en las imágenes de  $\text{CH}_3^+$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm), representada mediante el promedio  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$ . La curva negra es el ajuste del transitorio de la región del canal  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , que se incluye como guía visual temporal.

Con el fin de poder separar estos dos efectos, se han llevado a cabo experimentos específicos de alineamiento molecular impulsivo en la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , inducido por un pulso láser de femtosegundos intenso de 802 nm. El alineamiento molecular inducido por campos eléctricos y, concretamente, por un pulso láser ha sido un fenómeno estudiado recientemente en los últimos años [111-121] y consiste en el control, por medio de la aplicación de campos láser, de las direcciones preferentes de los ejes de la molécula respecto al sistema de coordenadas del laboratorio. Este es un fenómeno general para todas las moléculas de polarizabilidad anisótropa, para las que el campo eléctrico tiende a provocar alineamiento del eje más polarizable. El alineamiento molecular que interesa en este momento es el alineamiento no adiabático inducido por pulsos láser linealmente polarizados de moléculas trompo-simétricas (esto es, el alineamiento de moléculas que poseen dos momentos de inercia distintos), con pulsos láser de corta duración (de picosegundos a sub-picosegundos) con respecto al período natural de rotación de la molécula. En este caso, llamado también alineamiento impulsivo, se crea un paquete de ondas rotacional alineado inicialmente que posee recurrencias cuánticas en tiempos múltiplos y submúltiplos del período rotacional. En particular, Hamilton *et al.* [111] estudiaron el alineamiento molecular en  $\text{CH}_3\text{I}$  inducido por un pulso láser de 800 nm de entre 0.3-5 ps de duración, detectando los productos de la fotodisociación de esta molécula en la banda A a 266 nm, por cartografía de velocidades con imágenes de iones. En esos experimentos, un primer pulso láser de 800 nm induce el alineamiento de las moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  en el seno de un haz molecular. Retrasado un cierto tiempo con respecto al pulso de



800 nm, las moléculas son irradiadas con un pulso de femtosegundos de 266 nm, generando así excitación al estado  $^3Q_0$  de la banda  $A$ . Tras unos 12 ns, cuando la fotodisociación ha concluido, los fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  son ionizados por REMPI (2+1) con pulsos láser de unos 5 ns de duración centrados a 304 nm. Variando el tiempo de retraso entre el pulso láser de alineamiento a 800 nm y el pulso láser de fotodisociación a 266 nm, es posible estudiar el alineamiento molecular inducido en función del tiempo a partir de las imágenes de iones producto de la fotodisociación, dejando siempre fijo el tiempo de retraso entre el láser de fotodisociación y el láser de ionización.

La Figura 3.53 muestra la dinámica de alineamiento molecular obtenida por Hamilton *et al.* para  $\text{CH}_3\text{I}$ , representada por  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$ , en función del tiempo de retraso entre el pulso láser de alineamiento (800 nm) y el pulso láser de excitación (266 nm).



**Figura 3.53.** Dinámica de alineamiento molecular de  $\text{CH}_3\text{I}$  representada por el  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en función del tiempo de retraso entre el pulso láser de alineamiento (800 nm) y el pulso láser de fotodisociación (266 nm). Adaptado de la Ref. [111].

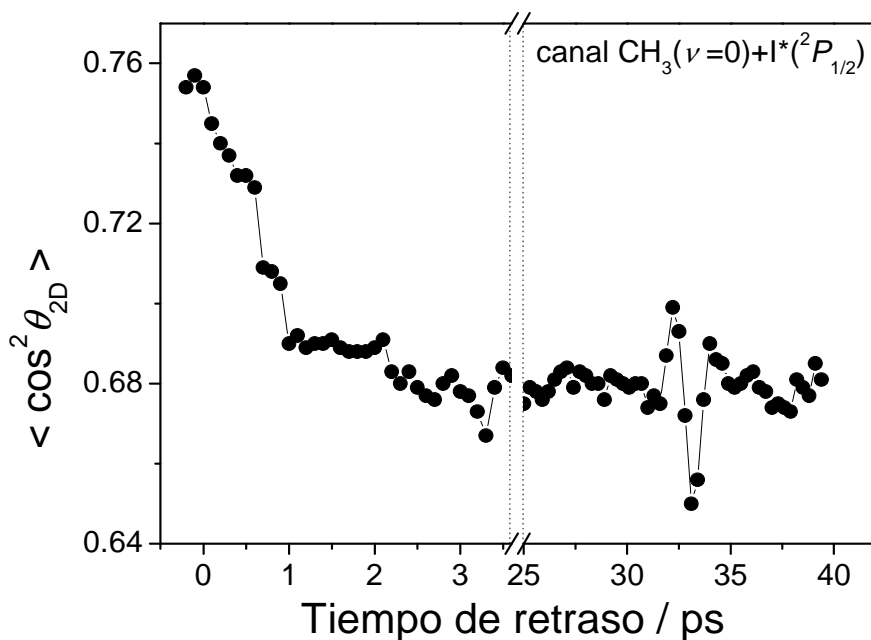
En la Figura 3.53 se observan tres zonas claras de alineamiento molecular inducido. La primera, desde tiempo cero hasta  $\approx 2$  ps, que corresponde al alineamiento instantáneo por la acción del pulso láser de 800 nm. La segunda zona, desde 31 ps hasta 36 ps, muestra la primera recurrencia (en inglés, *half revival*), que corresponde a la mitad del período de rotación característico de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Por último, la zona entre 66 ps y 70 ps o zona de *full revival*, corresponde a un período completo de rotación de la molécula. Las recurrencias se caracterizan por un máximo en  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  que se corresponde con el alineamiento del eje C–I en la dirección paralela al vector polarización del campo láser (*alineamiento*) y un mínimo que se corresponde con un alineamiento de este enlace preferentemente en el plano perpendicular.

Una conclusión importante de los experimentos realizados en la Ref. [111], relevante para el presente estudio, es que la presencia de un pulso láser ultracorto intenso de 800 nm induce un alineamiento molecular impulsivo muy significativo en la zona de solapamiento temporal entre los pulsos láser de 800 nm y 266 nm, que perdura hasta casi 3 ps después de dicho solapamiento.

Para cuantificar el alineamiento molecular inducido en los experimentos descritos hasta el momento en esta Sección 3.2, se ha llevado a cabo un experimento análogo al de la Ref. [111] con algunas variaciones. En concreto, se ha estudiado el alineamiento molecular de CH<sub>3</sub>I inducido por un pulso láser de 802 nm en condiciones similares a las de los experimentos descritos hasta ahora, en cuanto a las propiedades del haz molecular e intensidad, duración y condiciones de enfoque en el haz molecular del pulso láser de 802 nm. Tras el pulso láser de 802 nm, que induce el alineamiento, y a un cierto retraso temporal, la muestra es irradiada por medio de un pulso láser de 267.3 nm, generando así excitación al estado  $^3Q_0$  de la banda *A*, desde el cual se produce la fotodisociación de las moléculas CH<sub>3</sub>I alineadas. Tras 3 ps, los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), producto de la fotodisociación, son ionizados por REMPI (2+1) con un tercer pulso láser a 333.5 nm. Variando el tiempo de retraso entre el pulso láser de alineamiento (802 nm) y el pulso láser de excitación (267.3 nm) se puede estudiar el alineamiento molecular inducido en función del tiempo a partir de las imágenes de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup>( $\nu=0$ ) obtenidas, determinando  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en función del tiempo de retraso.

La Figura 3.54 muestra el comportamiento de  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en función del tiempo de retraso entre el pulso láser de alineamiento (802 nm) y el pulso láser de excitación (267.3 nm). Para obtener este resultado se ha empleado el anillo más intenso en las imágenes de iones correspondiente al canal de fotodisociación CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ). Se ha representado la región desde tiempo cero hasta 40 ps de retraso, pudiéndose ver claramente un efecto de intenso aumento de  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  durante e inmediatamente después de la acción del pulso de 802 nm, de 0 a 5 ps, y en la zona de 31 a 36 ps, el comportamiento típico del *half revival*, característico del alineamiento impulsivo.

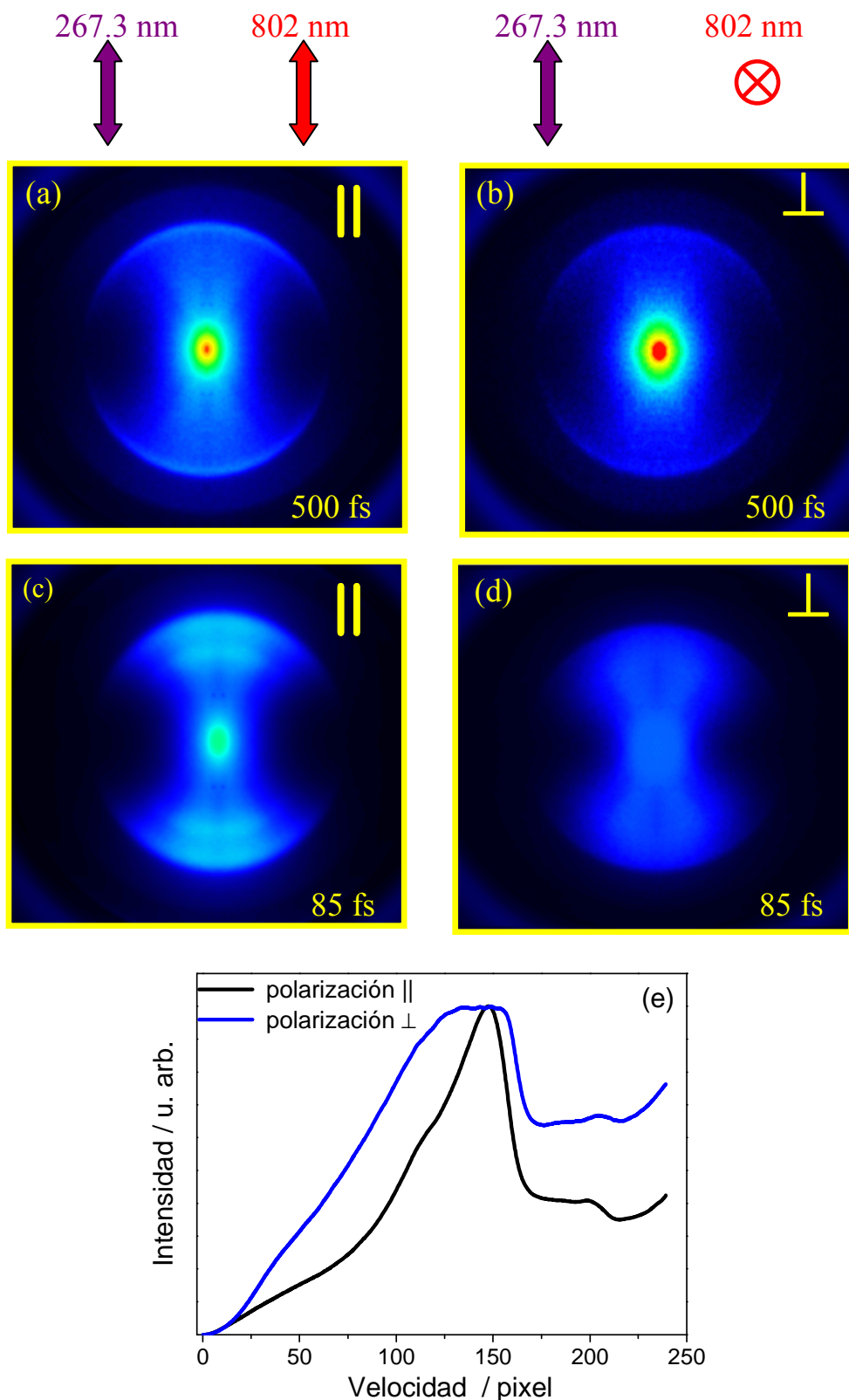
Como puede verse, el cambio en  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  observado en la zona de tiempos de retraso próximos a tiempo cero es hasta 4 veces superior que el observado en la zona del *half revival*. Sin embargo, si el responsable del aumento del valor de  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en la zona cercana a tiempo cero fuese únicamente el alineamiento molecular inducido por el pulso láser de 802 nm, el valor máximo de  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en torno a tiempo cero debería ser del mismo orden que el máximo en la zona del *half revival*. Estos resultados indican, por tanto, que aunque existe alineamiento molecular no adiabático inducido por el pulso láser de 802 nm, el estrechamiento en la distribución angular (aumento de la anisotropía) observado deber atribuirse predominantemente al cambio en la naturaleza de la absorción del pulso láser de bombeo pasando de un proceso de un fotón a un proceso multifotónico.



**Figura 3.54.** Comportamiento de  $\langle \cos^2 \theta_{2D} \rangle$  en función del tiempo de retraso entre el pulso de alineamiento (802 nm) y el pulso de excitación (267.3 nm) para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . El pulso láser de detección (333.5 nm) se dispara 3 ps más tarde e ioniza por REMPI (2+1) los fragmentos libres  $\text{CH}_3(\nu=0)$  procedentes de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm.

Es importante hacer notar que en la zona de tiempos de retraso próxima a tiempo cero, donde se produce un fuerte solapamiento temporal entre los pulsos de 267.3 nm y 802 nm, realmente no hay distinción entre los pulsos láser clasificados como “bombeo” y como “sonda”. Para clarificar este hecho, se ha llevado a cabo un experimento en el que la polarización del pulso láser de 802 nm ha sido rotada 90°. Nótese que hasta ahora siempre se ha trabajado, tanto en esta Sección como en la anterior, con polarización paralela al plano de detección para ambos láseres de bombeo y sonda, con el fin de mantener la simetría cilíndrica en torno a éste, como exige la transformación matemática de inversión de Abel que se realiza para la reconstrucción de las imágenes. Cambiar la polarización del pulso láser de sonda en 90°; es decir, situar la dirección de polarización del campo eléctrico perpendicular al plano de detección y, por tanto, perpendicular al pulso láser de bombeo, implica que no es posible realizar la inversión de Abel, pues se pierde la simetría cilíndrica. Por tanto, en estas condiciones, se ha procedido a analizar las imágenes medidas directamente, sin realizar la inversión de Abel.

La Figura 3.55 muestra dos imágenes medidas simetrizadas de iones  $\text{CH}_3^+$  para polarizaciones paralela y perpendicular de los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm (manteniendo siempre la polarización del pulso láser de 267.3 nm paralela al plano del detector) y para tiempos de retraso próximo a tiempo cero (85 fs) y en la zona asintótica (500 fs).



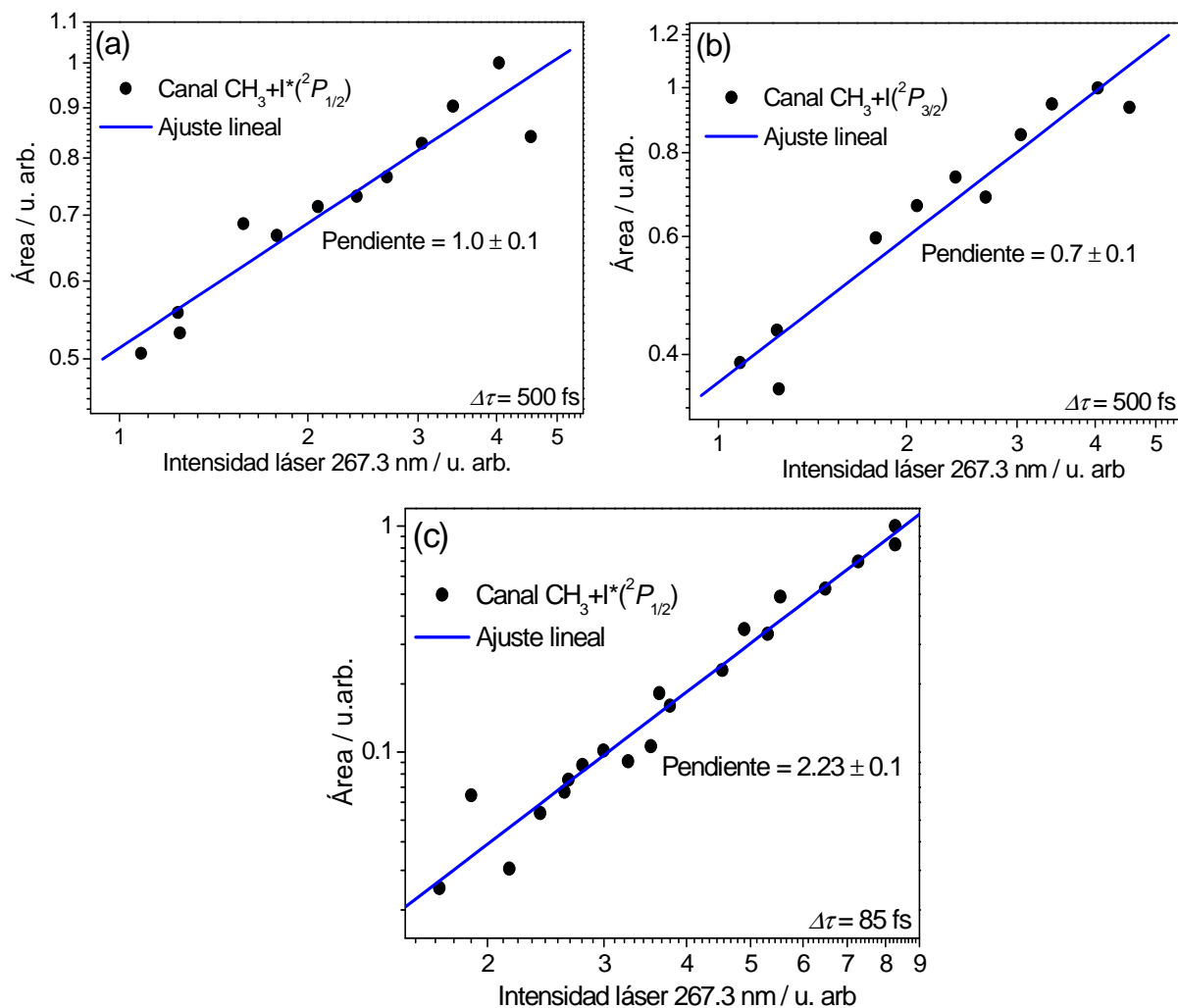
**Figura 3.55.** Imágenes medidas simetrizadas de  $\text{CH}_3^+$  para polarización paralela (a,c) y perpendicular (b,d) de los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm) para tiempos de retraso próximos a tiempo cero (85 fs)(c,d) y en la zona asintótica (500 fs) (a,b). El láser de 267.3 nm se mantiene siempre con su polarización paralela al plano del detector. (e) Distribuciones en píxeles (velocidades) obtenidas por integración de las imágenes medidas para polarizaciones paralela y perpendicular al tiempo de retraso de 85 fs.

Para las imágenes medidas en la zona asintótica se observa que la polarización del pulso láser de 802 nm no juega un papel importante ni en la distribución de velocidades de los fragmentos ni en la anisotropía. Este hecho es consistente con la idea de que el pulso láser de 802 nm es un pulso que actúa puramente de sonda del fragmento  $\text{CH}_3$ , produciendo su ionización multifotónica. La situación cambia completamente para tiempos de retraso próximos a tiempo cero. En este caso, aunque la señal de iones global es similar para ambas polarizaciones, los anillos observados claramente en las imágenes para polarización paralela entre los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm, no se observan cuando la polarización del haz de 802 nm es perpendicular, observándose en cambio una contribución de iones sin estructura definida hacia el centro de la imagen.

Este hecho puede también observarse en las distribuciones de píxeles (velocidades) obtenidas por integración de ambas imágenes, mostradas en la Figura 3.55e. Mientras que para polarización paralela se observan picos asociados a los anillos anisotrópicos característicos de las imágenes, para polarización perpendicular la distribución se ensancha y se pierde considerablemente la huella de picos bien definidos.

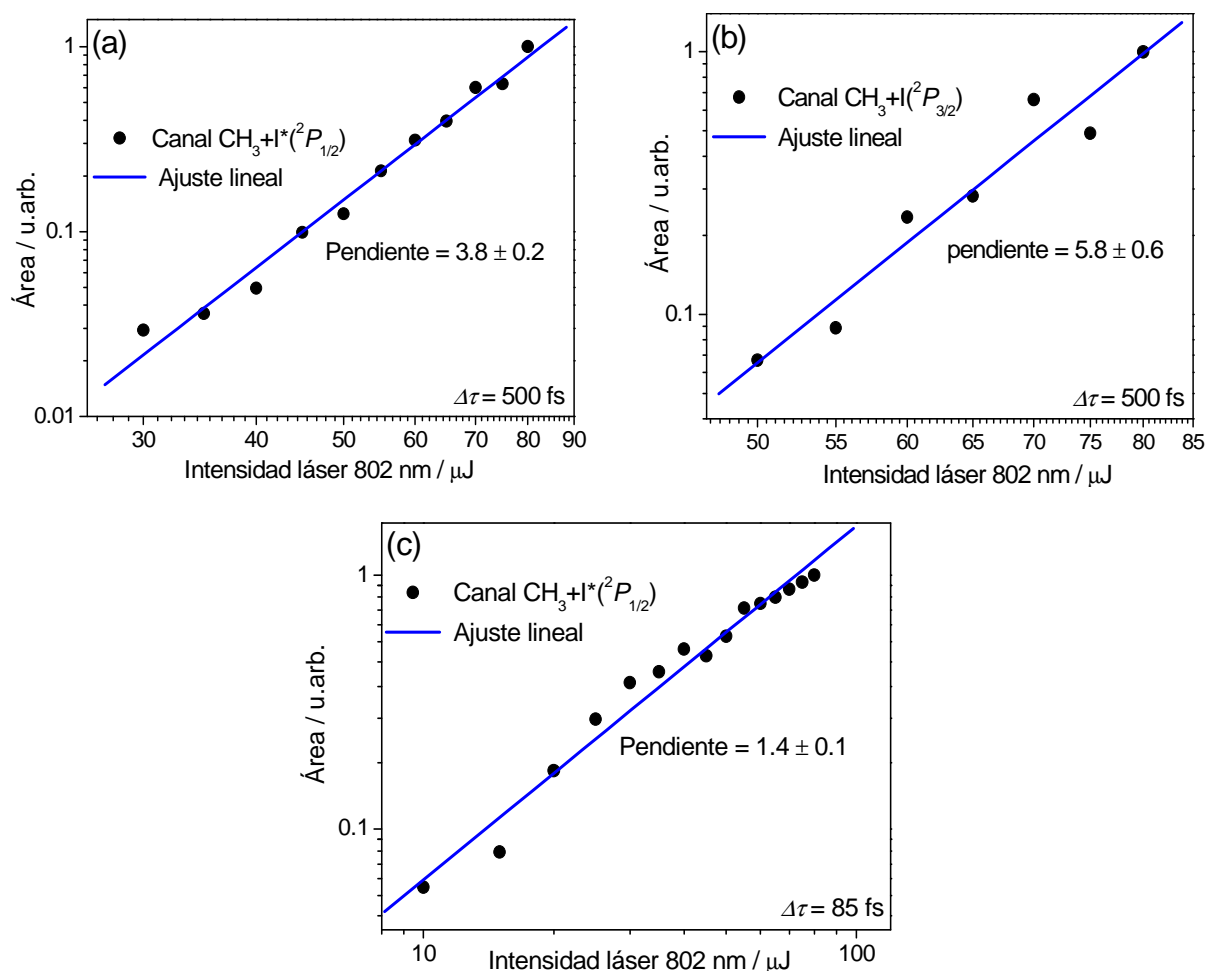
La conclusión fundamental que puede derivarse de estos resultados es que el pulso láser de 802 nm se comporta como pulso de “bombeo” en la zona de solapamiento temporal entre los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm, en el sentido de que produce transiciones tanto en la molécula padre  $\text{CH}_3\text{I}$  como en los fragmentos libres. Sólo de esta forma puede dejar su huella de una forma tan clara en la anisotropía de los fragmentos iónicos  $\text{CH}_3^+$ . Por tanto, la distribución angular en tres dimensiones resultante será la convolución de una transición paralela inducida por el láser de 267.3 nm con otra transición paralela inducida por el láser de 802 nm. Esa es la razón por la cual se mantiene la anisotropía relacionada con la polarización del láser de 267.3 nm.

Con el fin de caracterizar la naturaleza lineal o no lineal del proceso estudiado en las proximidades de tiempo cero y en la zona asintótica respecto de los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm, se ha llevado a cabo un estudio de la dependencia de la intensidad de la señal de iones con la potencia de cada uno de los láseres empleados. Para ello, se han integrado los picos en las distribuciones de energía cinética de  $\text{CH}_3^+$  en el CM obtenidas de las imágenes invertidas medidas a varias potencias de los láseres.



**Figura 3.56.** Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de señal de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> con la potencia del láser de 267.3 nm para los canales CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (a) y CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (b) a un tiempo de retraso de 500 fs. El panel (c) corresponde a un tiempo de retraso de 85 fs. Los puntos negros de las figuras son los datos experimentales de la integración del correspondiente canal y las líneas azules son los ajustes lineales de los resultados experimentales.

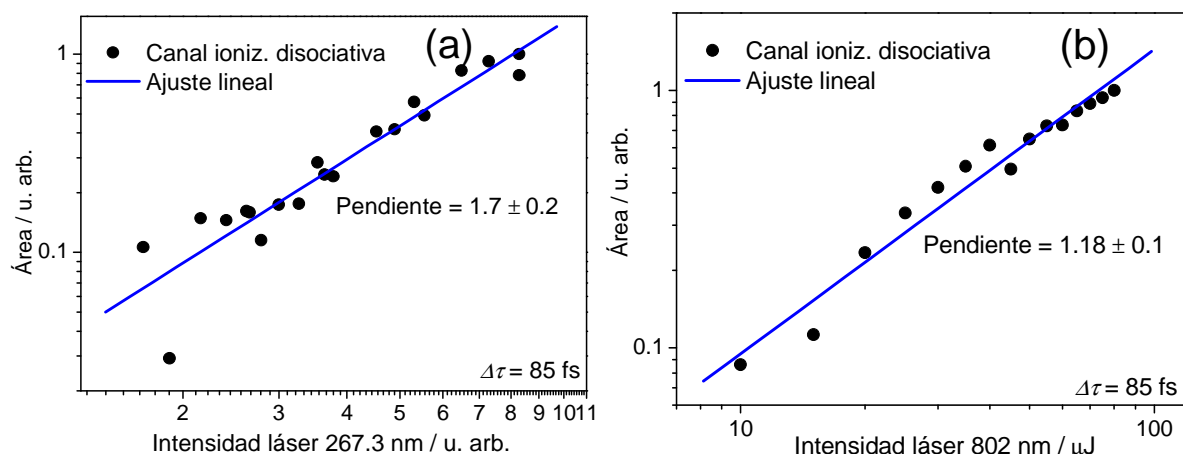
La Figura 3.56 recoge la dependencia del área de los picos con la potencia del láser de 267.3 nm en una representación log-log. La pendiente de la recta de ajuste a los valores experimentales proporciona el orden del proceso (número de fotones). Como puede verse, a tiempo de retraso largo (500 fs) la dependencia de la intensidad de CH<sub>3</sub><sup>+</sup> de los canales CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (Figura 3.57(a)) y CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) (Figura 3.57(b)) es lineal, mientras que al tiempo de retraso de 85 fs es de ≈2 fotones para el canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (Figura 3.57(c)), no siendo posible a este tiempo de retraso determinar la dependencia del canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) debido a la baja relación señal/ruido.



**Figura 3.57.** Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de señal de iones  $\text{CH}_3^+$  con la potencia del láser de 802 nm para los canales  $\text{CH}_3^+ \text{I}^*(^2P_{1/2})$  (a) y  $\text{CH}_3^+ \text{I}(^2P_{3/2})$  (b) a un tiempo de retraso de 500 fs. El panel (c) corresponde a un tiempo de retraso de 85 fs. Los puntos negros de las figuras son los datos experimentales de la integración del correspondiente a cada canal y las líneas azules son los ajustes lineales de los resultados experimentales.

La Figura 3.57 presenta la correspondiente dependencia del área de los picos con la potencia del láser de 802 nm. En este caso, a tiempo de retraso largo (500 fs) la dependencia de la intensidad de  $\text{CH}_3^+$  de los canales  $\text{CH}_3^+ \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3^+ \text{I}(^2P_{3/2})$  es altamente multifotónica ( $\approx 4$  y  $\approx 6$  fotones, respectivamente), mientras que al tiempo de retraso de 85 fs es de  $\approx 1$  fotón.

Por último, la Figura 3.58 presenta la dependencia del área de los picos con la potencia del láser de 267.3 nm y 802 nm para el canal asignado tentativamente a ionización disociativa, siendo, por tanto, las dos dependencias medidas a un tiempo de retraso de 85 fs. Se han encontrado dependencias de  $\approx 2$  fotones y  $\approx 1$  fotón para cada caso.



**Figura 3.58.** Representación logarítmica de la dependencia de la intensidad de señal de iones  $\text{CH}_3^+$  del anillo interno con la potencia del láser de 267.3 nm (a) y 802 nm (b) a un tiempo de retraso de 85 fs. Los puntos negros representan los datos experimentales de la integración del correspondiente canal y las líneas azules son los ajustes lineales a los resultados experimentales.

La Tabla 3.16 resume los valores encontrados en las dependencias con la potencia de los láseres de 267.3 nm y 802 nm.

$\lambda_{\text{láser}} / \text{nm}$	anillo interno		$\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$		$\text{CH}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$	
	85 fs	500 fs	85 fs	500 fs	85 fs	500 fs
267.3	$1.7 \pm 0.2$	—	$2.2 \pm 0.1$	$1.0 \pm 0.1$	—	$0.7 \pm 0.1$
802	$1.2 \pm 0.1$	—	$1.4 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.2$	—	$5.8 \pm 0.6$

**Tabla 3.16.** Dependencia energética con cada uno de los láseres, 267.3 nm, bombeo, y 802 nm, sonda, de los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  observados a dos tiempos de retraso diferentes, 85 fs y 500 fs. Los errores que se muestran son el error de ajuste por mínimos cuadrados de los resultados experimentales.

En resumen, para tiempos de retraso largos (zona asintótica) el proceso observado corresponde a la absorción de un fotón de 267.3 nm, que inicia la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A. Una vez que la reacción ha finalizado, un proceso altamente no lineal (multifotónico) produce la ionización de los fragmentos  $\text{CH}_3$  neutros. Los valores obtenidos de absorción de  $\approx 4$ -6 fotones de 802 nm indican un cierto grado de saturación que es común en procesos altamente multifotónicos (al menos 7 fotones de 802 nm son necesarios para ionizar al fragmento  $\text{CH}_3$ ).

A tiempos de retraso próximos a tiempo cero y, en particular, a 85 fs, el inesperado bajo valor encontrado en la dependencia de la señal de iones con la potencia del láser de 802 nm ( $\approx 1$ ), junto con el valor de  $\approx 2$  de la pendiente para el caso del láser de 267.3 nm,



indican que en la región cercana al solapamiento temporal entre ambos pulsos láser, tiene lugar un proceso de diferente naturaleza, con una contribución multifotónica respecto del láser de 267.3 nm.

### 3.3.3. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento $\text{CD}_3^+$

La posibilidad de que estados de Rydberg muy excitados pudieran estar jugando un papel relevante en el proceso de fotodisociación estudiado, tal y como se mencionó en el Apartado 3.3.1, nos ha llevado a realizar medidas análogas a las descritas en el Apartado 3.3.2, pero para la variante isotópica  $\text{CD}_3\text{I}$ . Se presentan en este Apartado los resultados obtenidos para el fragmento iónico  $\text{CD}_3^+$  empleando pulsos láser de femtosegundos de bombeo de 267.3 nm y pulsos láser de sonda de 802 nm y cartografía de velocidades con imágenes de iones.

#### 3.3.3.1. Resultados

Como en la detección de fragmentos  $\text{CH}_3^+$  mediante ionización multifotónica no resonante a 802 nm, la ionización de fragmentos  $\text{CD}_3$  a 802 nm es mucho menos efectiva que la ionización REMPI (2+1) y, además, no es selectiva con el estado vibracional del fragmento. La ionización del fragmento  $\text{CD}_3$  con el láser de 802 nm implica, por tanto, la ionización de los  $\text{CD}_3$  en todos los estados vibracionales en los que se forma en el proceso de fotodisociación.

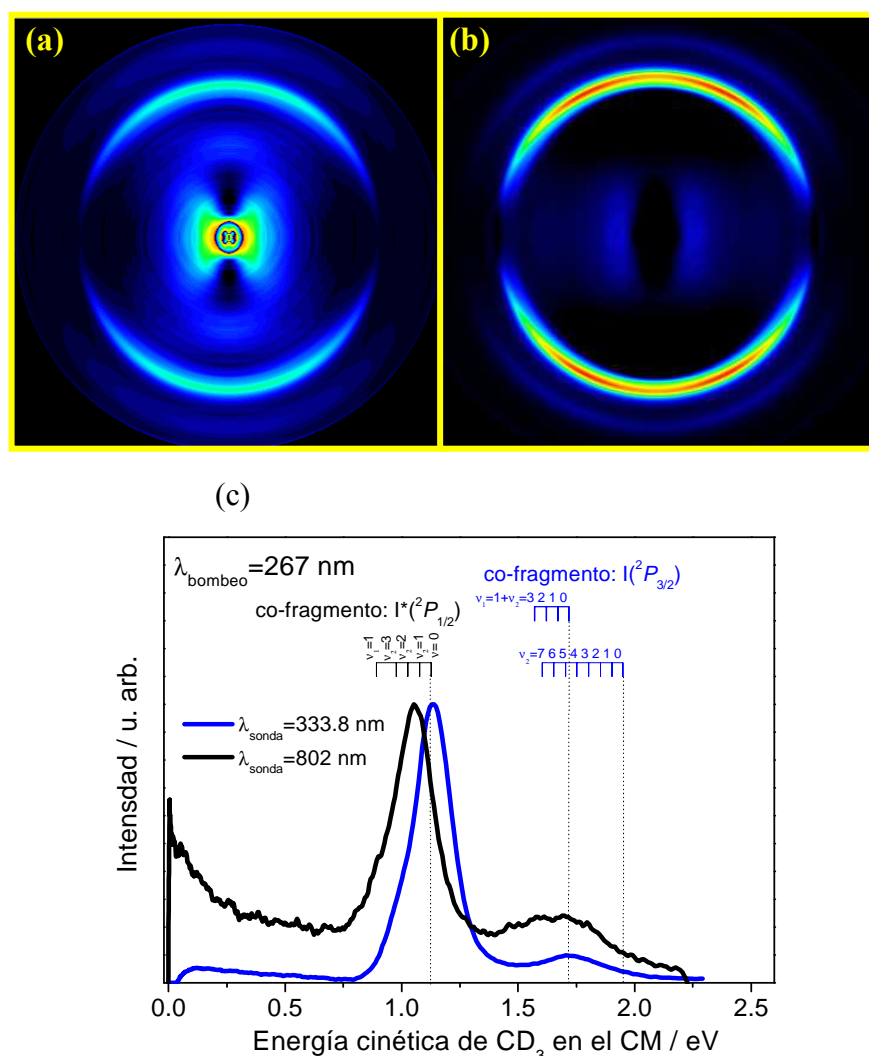
La Figura 3.59a muestra una imagen invertida de fragmentos  $\text{CD}_3^+$  procedentes del proceso de fotodisociación de  $\text{CD}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm detectados por ionización multifotónica no resonante con pulsos láser de 802 nm para un tiempo de retraso entre los pulsos de bombeo y sonda de 1 ps (situación asintótica). La componente observada en la parte central de la imagen, que llega a extenderse hasta alcanzar los anillos anisotrópicos, se debe a iones  $\text{CD}_3^+$ , que proceden de procesos de ionización disociativa del ión  $\text{CD}_3\text{I}^+$ , provocados en su mayoría por absorción multifotónica del láser de 802 nm. En la imagen se distinguen dos anillos, con anisotropía y anchuras características. Estos anillos corresponden a los dos canales de fotodisociación abiertos para el  $\text{CD}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm,  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{3/2})$ . A modo de comparación, se muestra en la Figura 3.59b una imagen asintótica (tiempo de retraso de 1 ps) medida de igual forma que en la Sección 3.2; es decir, mediante REMPI (2+1) con pulsos láser de sonda centrados a 333.8 nm (longitud de onda central de la rama *Q* de la banda  $0_0^0$ ; detección resonante de

fragmentos CD<sub>3</sub>( $\nu=0$ ). En este caso, el anillo más interno corresponde al canal de fotodisociación CD<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ), pero el anillo más externo no coincide en energía cinética con el canal CD<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ), encontrándose a una energía cinética inferior a la correspondiente a ese canal. Es bien sabido que en la fotodisociación del CD<sub>3</sub>I a 267.3 nm, la población de CD<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en correlación con I( $^2P_{3/2}$ ) es prácticamente despreciable [23,30]. Por tanto, se ha asignado dicho anillo al canal en el que aparece CD<sub>3</sub>( $\nu_I=1$ ) en correlación con I( $^2P_{3/2}$ ). Al igual que en el caso del fragmento CH<sub>3</sub>, es posible ionizar fragmentos CD<sub>3</sub> en  $\nu_I=1$  debido al solapamiento de la rama  $Q$  de la transición  $1_1^1$  con el ancho de banda del láser de sonda, que se centra en la rama  $Q$  de la transición  $0_0^0$ .

Como para el fragmento CH<sub>3</sub>, a pesar del parecido entre ambas imágenes, existen también importantes diferencias. Mientras que en la imagen medida con el pulso láser de sonda centrado a 333.8 nm, se selecciona la ionización del estado vibracional fundamental,  $\nu=0$ , del CD<sub>3</sub>, en la imagen medida con el pulso láser de sonda centrado a 802 nm, la ionización del CD<sub>3</sub> no es resonante y, por tanto, se lleva a cabo una ionización multifotónica no selectiva de todos los fragmentos CD<sub>3</sub>, independientemente de su estado cuántico vibracional.

La Figura 3.59c muestra la comparación entre las distribuciones de energía cinética del CD<sub>3</sub> en el CM obtenidas a partir de las imágenes de las Figuras 3.59a y 3.59b.

Como puede verse en la Figura 3.59c, en el caso de la detección no resonante del CD<sub>3</sub>, los picos correspondientes a los dos canales de fotodisociación se encuentran ensanchados y además desplazados hacia energías cinéticas menores, debido a la detección de todos los estados vibracionales del CD<sub>3</sub> procedente del proceso de fotodisociación. El pico del canal CD<sub>3</sub>+I\*( $^2P_{1/2}$ ) se desplaza desde 1.14 eV (detección resonante) hasta 1.06 eV (detección no resonante). Este desplazamiento es muy superior al observado para el fragmento CH<sub>3</sub> (Figura 3.44), donde es tan sólo de 0.01 eV. La explicación a este mayor desplazamiento en el CD<sub>3</sub>, es la mayor excitación vibracional existente en el CD<sub>3</sub> procedente de la fotodisociación de CD<sub>3</sub>I a 267.3 nm, incluso con inversión de población. Hwang *et al.* [49] midieron las poblaciones vibracionales del CD<sub>3</sub> en el modo de flexión de enlace tipo paraguas ( $\nu_2$ ) correspondiente al canal de disociación CD<sub>3</sub>+I\*( $^2P_{1/2}$ ) a 266 nm, y estas se recogen en la Tabla 3.17.



**Figura 3.59.** (a) y (b) Imágenes invertidas de  $\text{CD}_3$  en la fotodisociación de  $\text{CD}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm con detección no resonante a 802 nm (a) y detección resonante a 333.8 nm (b). (c) Distribuciones de energía cinética de  $\text{CD}_3$  en el CM correspondientes a las imágenes (a) (curva negra) y (b) (curva azul). En la parte superior de (c) aparecen indicadas las energías cinéticas correspondientes a distintos estados vibracionales del  $\text{CD}_3$  que se forman en correlación con  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y con  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en todos los casos.

	$\nu=0$	$\nu_2=1$	$\nu_2=2$	$\nu_2=3$	$\nu_2=4$	$\nu_2=5$	$\nu_2=6$	$\nu_2=7$
$P(\nu) [\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})]$	0.35	0.39	0.20	0.06	$\leq 0.01$	—	—	—
$P(\nu) [\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})]$	0.03	0.079	0.16	0.21	0.23	0.16	0.09	0.05

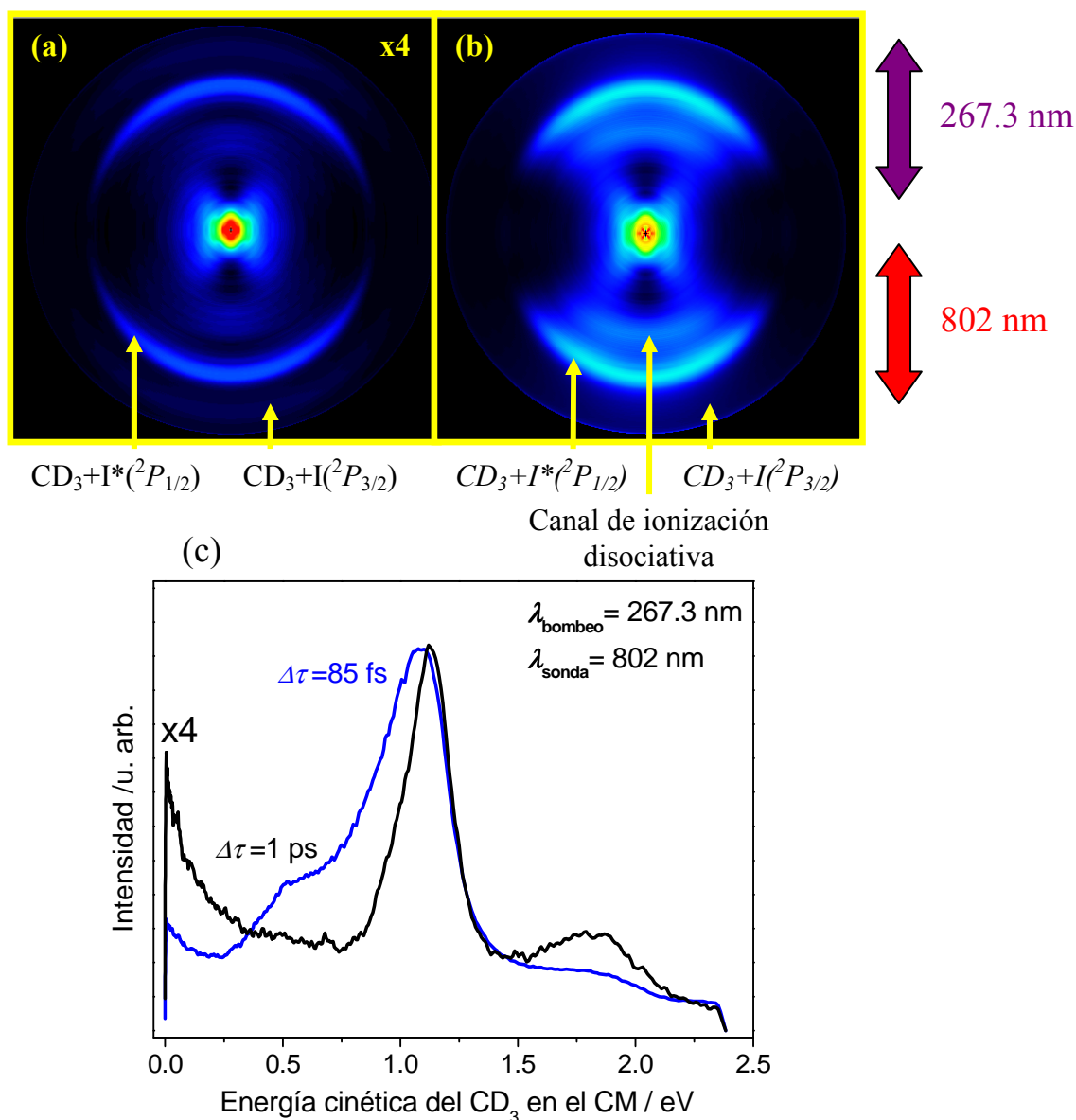
**Tabla 3.17.** Poblaciones vibracionales del fragmento  $\text{CD}_3$  formado en el proceso de fotodisociación de  $\text{CD}_3\text{I}$  en la banda A a 266 nm. Tomadas de la Ref. [49].

Han sido reportadas también por Hwang *et al.* [49] las poblaciones en el estado  $\nu_1=1$  y las bandas de combinación,  $\nu_1=1+\nu_2=1,2,3$ . Sin embargo, estos estados vibracionales coinciden energéticamente con los estados  $\text{CD}_3(\nu_2>4)$  y no pueden distinguirse adecuadamente. El desplazamiento y ensanchamiento del pico atribuido al canal  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$  cuando se lleva a cabo detección no resonante se debe a la población de estados vibracionales tan altos como  $\nu_2=7$ .

La Figura 3.60 muestra la comparación entre una imagen invertida medida en un experimento con detección no resonante a un tiempo de retraso de 1 ps (similar a la mostrada en la Figura 3.59a) y una imagen medida a un tiempo de retraso de 85 fs, para el que se obtiene el máximo de señal de iones  $\text{CD}_3^+$ .

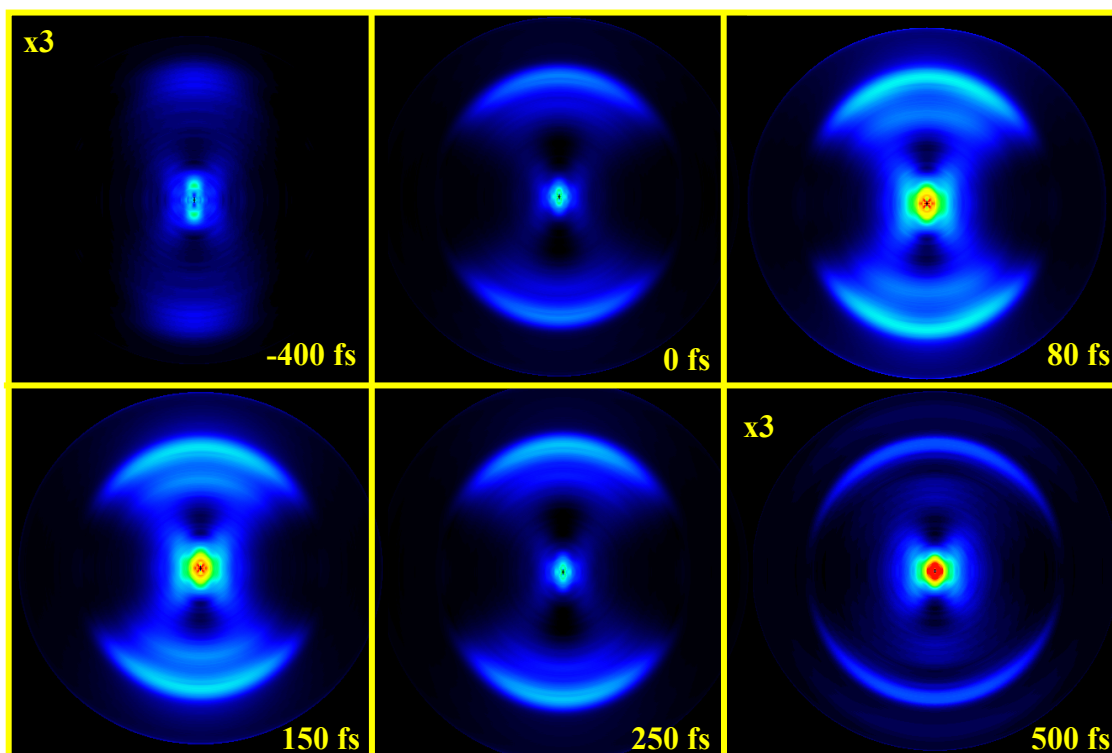
El resultado más relevante de esta comparación es que para tiempos de retraso próximos a tiempo cero (85 fs), la imagen muestra unos anillos intensos con unas características y estructura globales muy similares a los observados en la imagen asintótica (1 ps), en las mismas zonas donde aparecen los canales  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ , aunque con diferencias importantes. Estas diferencias son: a) Una mayor intensidad global de  $\text{CD}_3^+$  a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero; b) Cambios en el *ratio* entre los canales  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y tanto en la distribución de energía cinética como en la anisotropía de los mismos; c) Presencia de un nuevo anillo a menor energía cinética que los anteriores y con una marcada anisotropía. Estas similitudes y diferencias son similares a las encontradas para el fragmento  $\text{CH}_3^+$ .

De la integración angular de las imágenes invertidas se obtienen las correspondientes distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CD}_3^+$  en el centro de masas, que se muestran en la Figura 3.60(c). Como puede verse, la distribución de energía cinética medida a un tiempo de retraso de 85 fs muestra la presencia de lo que parecen ser los mismos canales de fotodisociación asintóticos,  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ , con la salvedad de que aparecen ligeramente desplazados a energías cinéticas menores y significativamente ensanchados en energía. Así mismo, aparece un pico adicional a 0.52 eV, también bastante ancho en energías, y que corresponde al anillo anisotrópico más interno de la imagen mostrada en la Figura 3.60b. Este anillo ha sido asignado como más probable a un canal de ionización disociativa del ión  $\text{CD}_3\text{I}^+$ .



**Figura 3.60.** Imágenes invertidas correspondientes a la fotodisociación de  $\text{CD}_3\text{I}$  a 267.3 nm con ionización no resonante (a 802 nm) de los fragmentos  $\text{CD}_3$  (a) a un 1 ps y (b) 85 fs de tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Este último caso corresponde al tiempo de retraso al que se obtiene el máximo de señal de  $\text{CD}_3^+$ . (c) Distribuciones de energía cinética de  $\text{CD}_3$  en el CM correspondientes a las imágenes (a) (curva negra) y (b) (curva azul). Las distribuciones han sido normalizadas para facilitar la comparación, para lo cual se ha multiplicado por cuatro la intensidad de la distribución medida al tiempo de retraso de 1 ps (condición asintótica). Véase el texto para más detalles.

La Figura 3.61 muestra una secuencia de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. El comportamiento temporal de esta secuencia de imágenes es muy similar al observado en la secuencia de imágenes de la Figura 3.47 para el fragmento  $\text{CH}_3^+$ . A tiempos de retraso mayores de 450 fs, la imagen presenta los dos anillos característicos de los canales  $\text{CD}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3 + \text{I}(^2P_{3/2})$ .

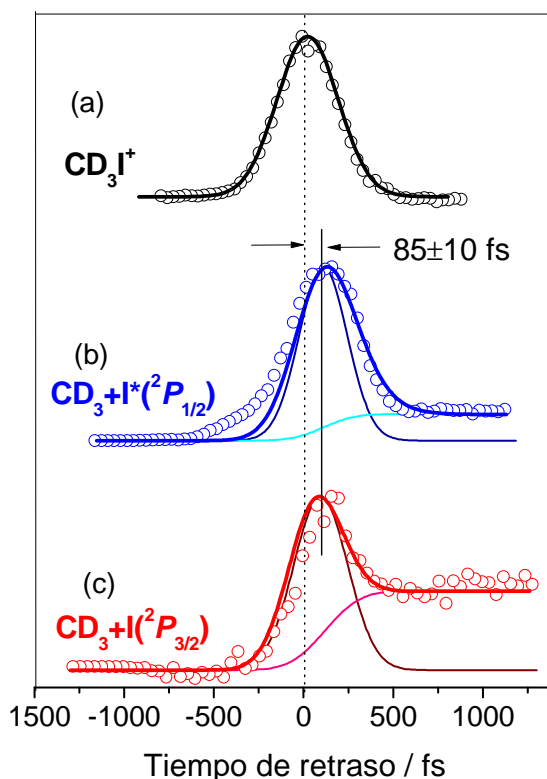


**Figura 3.61.** Secuencia de imágenes del fragmento  $\text{CD}_3^+$ , invertidas mediante el método pBasex, en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). La escala de colores se ha mantenido constante con el fin de apreciar los cambios en intensidad de las imágenes, excepto en las imágenes medidas a -400 fs y 500 fs, que han sido intensificadas un factor 3, como se indica en la zona superior izquierda de esta figura, para facilitar su comparación. A tiempos de retraso asintóticos, 500 fs, se aprecian los dos anillos característicos del proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A. A tiempos cercanos a tiempo cero, la intensidad de los anillos aumenta significativamente y aparece un nuevo anillo (más interno) que desaparece a tiempos de retraso asintóticos.

En la zona cercana al tiempo cero, se distinguen tres anillos anisotrópicos que alcanzan su máxima intensidad a tiempos de retraso  $\approx 90$  fs. Como se ha dicho anteriormente, los anillos más externos observados en este rango de tiempos de retraso son equivalentes a aquellos correspondientes a los canales de fotodisociación  $\text{CD}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3 + \text{I}^*(^2P_{3/2})$  medidos a tiempos de retraso largos (situación asintótica). El anillo más interno del canal asignado a ionización disociativa sólo aparece a tiempos cercanos a tiempo cero; es decir, cuando hay un fuerte solapamiento temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

De la integración de la región de los canales  $\text{CD}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3 + \text{I}^*(^2P_{3/2})$  en la secuencia de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser se obtienen los transitorios de dichos canales. Estos transitorios se muestran en la Figura 3.62. En este caso, no ha sido posible determinar el transitorio del canal correspondiente al anillo más interno debido a la baja relación señal/ruido. En la Figura se muestra además el transitorio

de la molécula ión padre  $\text{CD}_3\text{I}^+$ , detectado en las imágenes de forma simultánea al fragmento  $\text{CD}_3^+$ , que ha servido para definir el tiempo cero.



**Figura 3.62.** Transitorios de los fragmentos  $\text{CD}_3^+$  para los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CD}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detección no resonante mediante ionización multifotónica a 802 nm. Los círculos representan los datos experimentales mientras que las líneas continuas son los ajustes realizados (véase el texto para más detalles). (a) Transitorio de la molécula ión padre,  $\text{CD}_3\text{I}^+$ . (b) Transitorio del canal  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . (c) Transitorio del canal  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$ . En los paneles (b) y (c) aparecen las contribuciones al ajuste de las funciones de decaimiento exponencial y sigmoideal de Boltzmann empleadas como función de respuesta molecular.

Como puede verse en la Figura 3.62, el comportamiento temporal de los canales  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$  es muy similar; ambos presentan una subida en intensidad cuyo máximo está desplazado con respecto al máximo del transitorio del  $\text{CD}_3\text{I}^+$  unos  $\approx 70$  fs y, posteriormente, la intensidad decrece hasta un cierto valor, superior a la intensidad de señal inicial, en forma de *meseta*. Esta *meseta* en los transitorios se mantiene hasta tiempos de retraso muy largos en el rango de los picosegundos y corresponde al proceso asintótico mencionado anteriormente; es decir, al proceso de sonda de fragmentos  $\text{CD}_3$  neutros procedentes de la fotodisociación del  $\text{CD}_3\text{I}$ , por ionización multifotónica producida por el pulso láser de sonda de 802 nm.

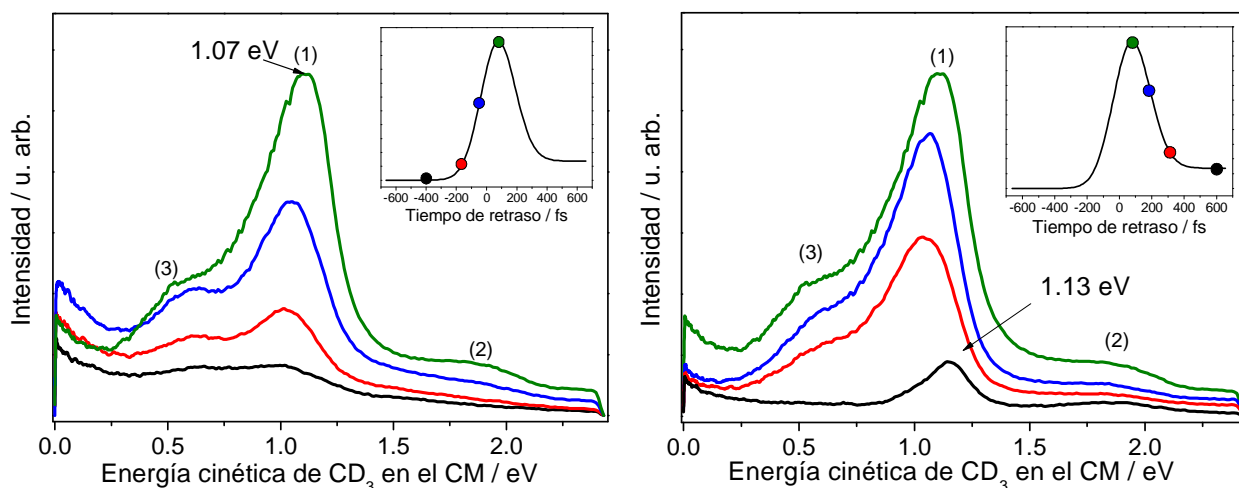
Los transitorios de los fragmentos  $\text{CD}_3^+$  para los canales  $\text{CD}_3+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CD}_3+\text{I}(^2P_{3/2})$  y el transitorio del ión padre  $\text{CD}_3\text{I}^+$  de la Figura 3.62 se han ajustado

siguiendo exactamente el mismo procedimiento que en el Apartado 3.3.2.2 (ecuación 3.12) para la molécula sin deuterar. En los ajustes de todos los transitorios se ha empleado una gaussiana como función de convolución con  $\omega = 250 \pm 30$  fs. La constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial encontrada en el ajuste para el transitorio del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> ha sido  $\tau = 20 \pm 10$  fs. En cuanto a los ajustes de los transitorios de los canales CD<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CD<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), los parámetros empleados son  $\tau = 70 \pm 20$  fs,  $t_0 = 85$  fs y  $t_c = 20 \pm 10$  fs en ambos casos. Las razones entre las amplitudes de la función de decaimiento exponencial a la función sigmoideal son  $A/B = 49$  y 24 para los canales CD<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CD<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), respectivamente. Dada la forma de los transitorios medidos, únicamente se puede proporcionar un límite superior para la constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial (<70 fs) considerando la anchura de la función de correlación cruzada empleada.

Mediante la integración angular de las imágenes se obtiene la secuencia de distribuciones de energía cinética del fragmento CD<sub>3</sub><sup>+</sup> en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. En las Figuras 3.63a y 3.63b se presentan las distribuciones de energía cinética a lo largo de todo el rango de tiempos de retraso. En cada una de las Figuras se incluye en la parte superior derecha la curva de ajuste del transitorio del canal CD<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (Figura 3.62), como “guía” temporal del proceso, marcando en el color correspondiente, la posición temporal a la cual se ha tomado la distribución de energía cinética que se muestra.

El comportamiento global de las distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso es análogo al observado en la Sección anterior para la molécula sin deuterar. A tiempos de retraso muy negativos, -500 fs, la distribución de energía cinética muestra la señal de iones CD<sub>3</sub><sup>+</sup> de fondo correspondiente a la suma de las contribuciones de cada láser por separado. A tiempos muy positivos, 500 fs, se obtiene la distribución de energía cinética correspondiente a la situación asintótica, donde se distinguen los picos de los canales de fotodisociación del CD<sub>3</sub>I en la banda A, CD<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CD<sub>3</sub>+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). A tiempos de retraso intermedios, y especialmente a aquellos próximos al solapamiento temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda, las distribuciones de energía cinética muestran picos similares a los del caso asintótico, salvo que estos se encuentran desplazados ligeramente hacia energías cinéticas más bajas y ensanchados en energía, tal y como se observó en la Figura 3.59. El desplazamiento de los picos hacia menores energías cinéticas, especialmente para el canal CD<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), disminuye al aumentar el tiempo de retraso, hasta que desaparece a tiempos de retraso suficientemente largos, momento en el cual se recupera la situación asintótica.

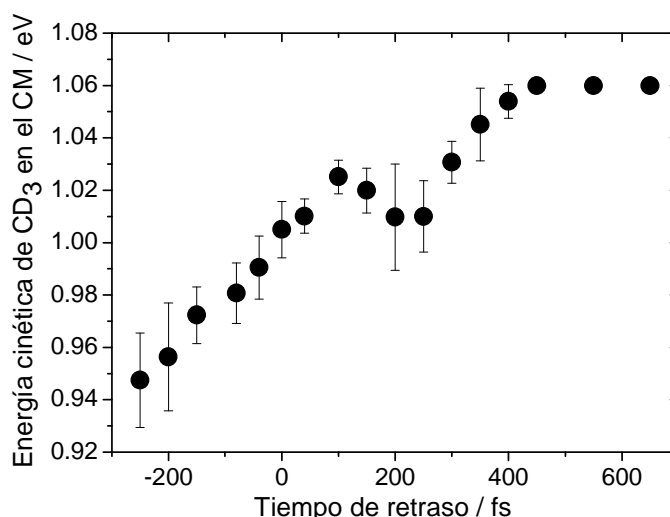




**Figura 3.63.** Distribuciones de energía cinética del fragmento  $CD_3^+$  en el CM medidas en función del tiempo de retraso entre bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). (a) Distribuciones de energía cinética desde -400 fs hasta 85 fs. (b) Distribuciones de energía cinética desde 85 fs hasta 500 fs. En cada una de las figuras aparece en la parte superior derecha la curva del ajuste del transitorio de la región de energía cinética del canal  $CD_3+I(^2P_{1/2})$ . Los círculos de colores de este transitorio representan la posición temporal de las correspondientes distribuciones de energía cinética. Los picos indicados con (1), (2) y (3) corresponden a la asignación a los canales  $CD_3+I(^2P_{1/2})$ ,  $CD_3+I(^2P_{3/2})$  y un canal de ionización disociativa del  $CD_3I^+$ , respectivamente.

El comportamiento temporal del máximo del pico de la distribución de energía cinética para el canal  $CD_3+I(^2P_{1/2})$  se encuentra representado en la Figura 3.64. Como puede verse en esta Figura, la energía cinética del máximo del pico del canal  $CD_3+I(^2P_{1/2})$  disminuye a medida que nos movemos en tiempo desde el valor de la zona asintótica de 1.06 eV hacia tiempos de retraso negativos, con un mínimo acusado en las proximidades de tiempo cero, para continuar disminuyendo a tiempos de retraso negativos a valores por debajo de 1.0 eV.

El análisis de las distribuciones angulares obtenidas a partir de las imágenes de la Figura 3.61 ha proporcionado resultados muy similares a los obtenidos para el fragmento  $CH_3^+$  y se omite su presentación por brevedad.



**Figura 3.64.** Representación de la energía cinética del fragmento  $CD_3^+$  en el centro de masas correspondiente al máximo del pico atribuido al canal  $CD_3+I^*(^2P_{1/2})$  en la distribución de energía cinética en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Las barras de error de cada punto corresponden a la desviación estándar de varios conjuntos de medidas de secuencias de imágenes.

A la vista de los experimentos realizados con la variante deuterada  $CD_3I$  presentados en esta Sección, la conclusión es que no existe un efecto isotópico detectable ni en el comportamiento temporal del ión padre ni en el de los fragmentos, tanto en sus energías cinéticas, dinámica o distribuciones angulares.

### 3.3.4. Cartografía de velocidades con detección no resonante del fragmento $I^+$

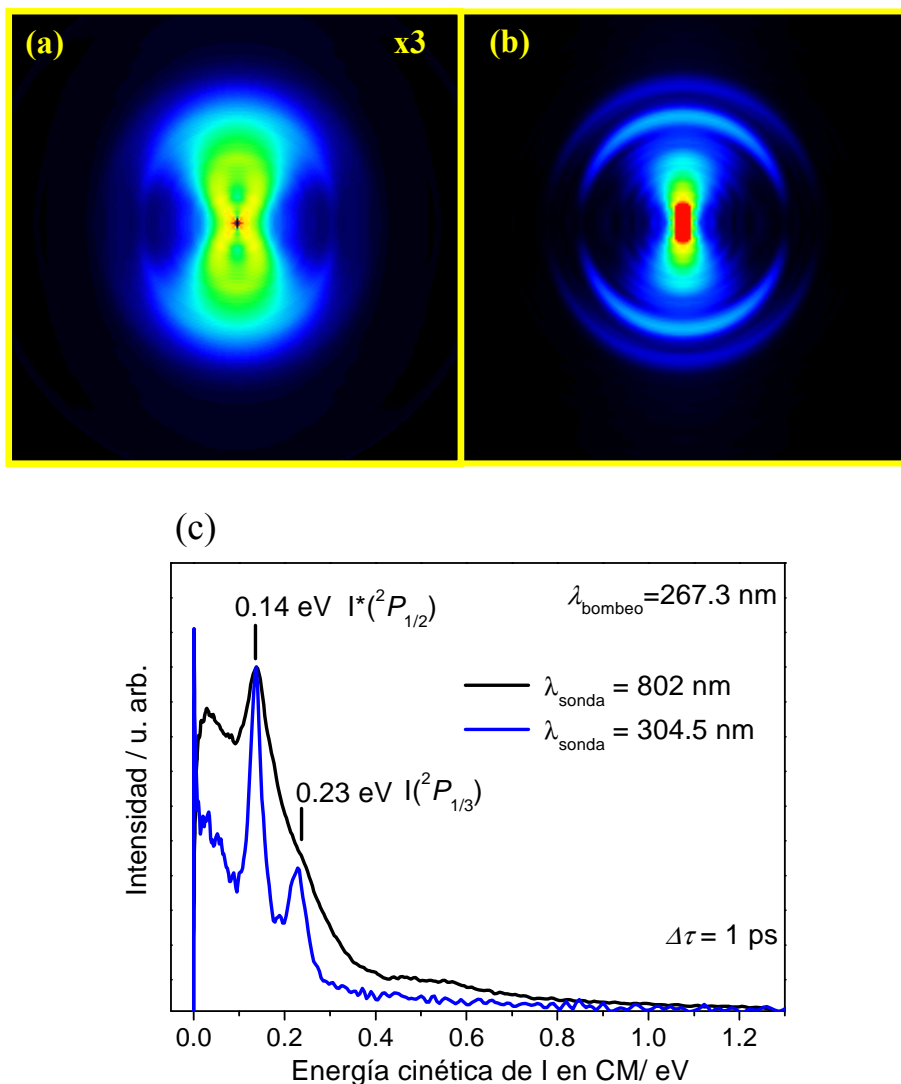
En este trabajo se han medido imágenes de iones para el fragmento  $I^+$  en experimentos con pulsos láser de bombeo de 267.3 nm y pulsos láser de sonda de 802 nm, con el fin de disponer de información complementaria a la obtenida a partir de la medida de imágenes del fragmento  $CH_3^+$ . En este Apartado nos centraremos en los experimentos realizados con  $CH_3I$ , siendo los resultados obtenidos para la variante isotópica  $CD_3I$  completamente análogos.

#### 3.3.4.1. Resultados

La ionización multifotónica no resonante de los fragmentos yodo a 802 nm requiere, al menos, la absorción de 7 fotones. Puesto que la ionización multifotónica no resonante no es selectiva, en principio se pueden ionizar los dos estados espín-orbita del

fragmento yodo,  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ , que se forman en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm.

La Figura 3.65a muestra una imagen invertida de fragmentos  $\text{I}^+$  procedentes del proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm detectados por ionización multifotónica no resonante con pulsos láser de 802 nm para un tiempo de retraso entre los pulsos de bombeo y sonda de 1 ps (situación asintótica). En la imagen se distingue un anillo anisotrópico (transición paralela) muy débil y ancho que aparece en la región de velocidades (o energía cinéticas) correspondiente a fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  procedentes del canal de fotodisociación  $I^*(^2P_{1/2}) + \text{CH}_3$ . Se distingue también una contribución anisotrópica difusa con forma lobular, más intensa que el propio anillo, que se extiende desde el centro de la imagen hasta más allá del anillo, teniendo los lóbulos máxima intensidad en la dirección de la polarización del láser de 267.3 nm (y de 802 nm). Esta contribución puede asignarse a procesos de ionización disociativa provocados por la acción de cada láser de manera independiente, pero de forma mayoritaria por el haz láser centrado a 802 nm. En la imagen no se distingue ningún anillo a energías cinéticas superiores que pudiera corresponder al fragmento  $I(^2P_{3/2})$  procedente del canal  $I(^2P_{3/2}) + \text{CH}_3$ . A modo de comparación, se muestra en la Figura 3.65b una imagen asintótica (tiempo de retraso de 1 ps) medida de igual forma que en la Sección 3.2; es decir, mediante REMPI (2+1) con pulsos láser centrados a 304.5 nm, lo que permite la ionización multifotónica resonante tanto de  $I(^2P_{3/2})$  como de  $I^*(^2P_{1/2})$ . Por comparación de las dos situaciones, nótese además que el anillo correspondiente a  $I^*(^2P_{1/2})$  en la imagen medida a 802 nm es bastante más ancho que el medido a 304.5 nm. La anchura de los anillos de los fragmentos yodo está relacionada con la distribución vibro-rotacional de los co-fragmentos  $\text{CH}_3$  procedentes de la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm. La ausencia del anillo correspondiente a  $I(^2P_{3/2})$  puede deberse a que la eficiencia de ionización multifotónica no resonante a 802 nm del  $I(^2P_{3/2})$  sea sustancialmente menor que la del  $I^*(^2P_{1/2})$ , aparte de que el rendimiento cuántico de este canal es también menor.



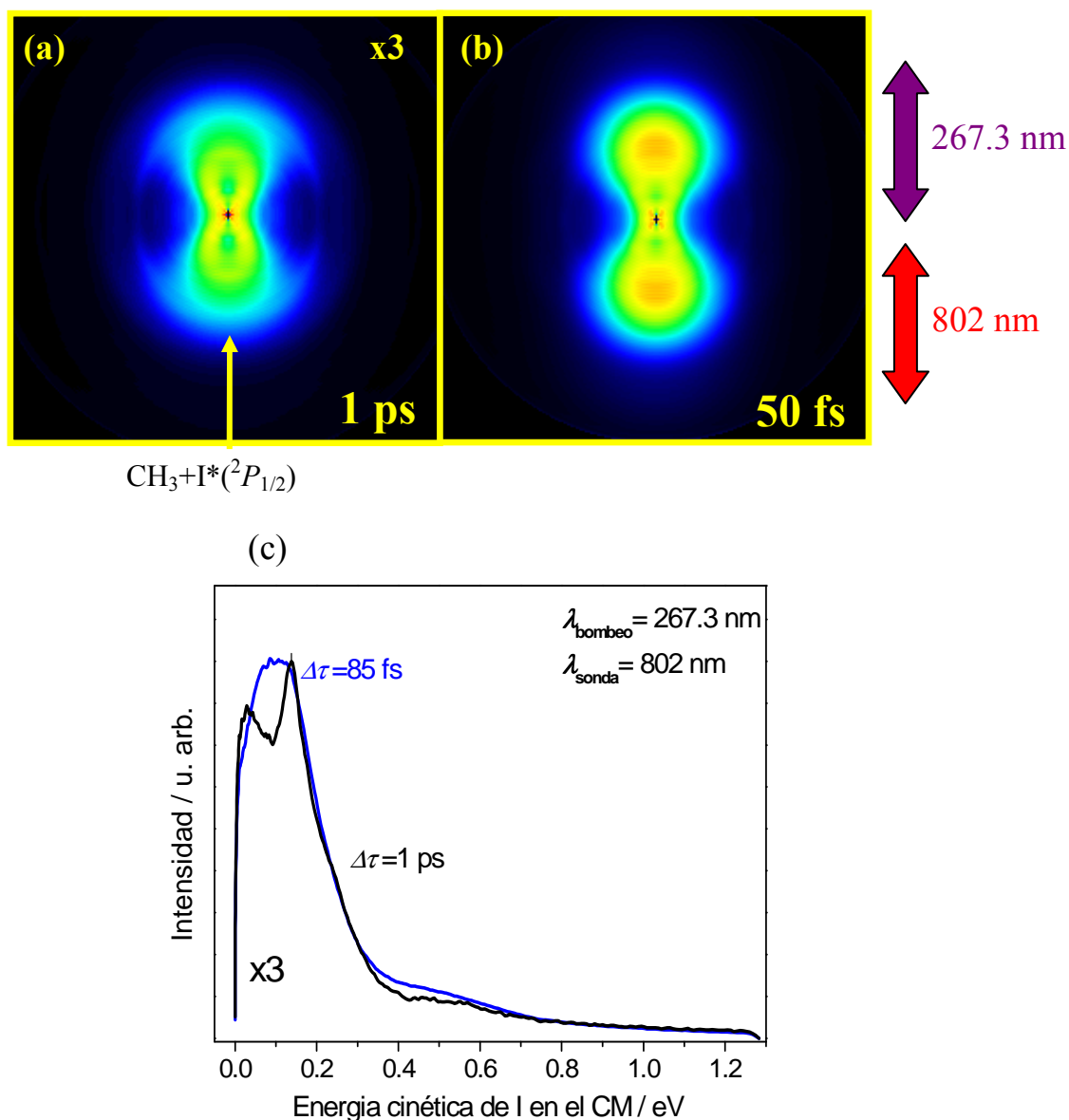
**Figura 3.65.** (a) y (b) Imágenes invertidas de I procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda A a 267.3 nm con detección no resonante a 802 nm (a) y detección resonante a 304.5 nm (b). (c) Distribuciones de energía cinética de I en el CM correspondientes a las imágenes (a) (curva negra) y (b) (curva azul). En la parte superior de (c) aparecen indicadas las energías cinéticas correspondientes a los canales de fotodisociación I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+CH<sub>3</sub> y I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+CH<sub>3</sub>. El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 1 ps en todos los casos.

La Figura 3.65c muestra la comparación entre las distribuciones de energía cinética del I en el CM obtenidas por integración angular de las imágenes invertidas anteriores. En la parte superior de la Figura 3.65c aparecen señaladas las energías cinéticas de los fragmentos I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) en el CM correspondientes a los canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I a 267.3 nm, I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)+CH<sub>3</sub> y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)+CH<sub>3</sub>. En la figura puede intuirse la presencia de la contribución del canal I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)+CH<sub>3</sub>, aunque de forma casi inapreciable, en parte por la mayor contribución de procesos de ionización disociativa.

Al igual que para el fragmento  $\text{CH}_3^+$ , cuando se reduce el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda a las proximidades de tiempo cero, se observa un incremento muy significativo de la señal de iones  $\text{I}^+$ . La Figura 3.66 muestra una imagen medida a un tiempo de retraso de 55 fs, para el que se obtiene el máximo de señal de iones  $\text{I}^+$  (Figura 3.66b). El resultado más relevante es que para tiempos de retraso próximos a tiempo cero (55 fs), la imagen cambia de forma no mostrando la presencia de ningún anillo. El incremento de señal de iones  $\text{I}^+$  es atribuible, por tanto, a la contribución con forma lobular mencionada anteriormente y perfectamente visible en la imagen medida a 55 fs.

La distribución de energía cinética del fragmento  $\text{I}^+$  en el centro de masas correspondientes a esta imagen se muestra en la Figura 3.66c. Para facilitar la comparación se incluye también la distribución obtenida a tiempo asintótico. La distribución de energía cinética obtenida a 55 fs de tiempo de retraso muestra una única contribución ancha centrada aproximadamente a 0.10 eV, a diferencia del anillo claramente observado para tiempos asintóticos.

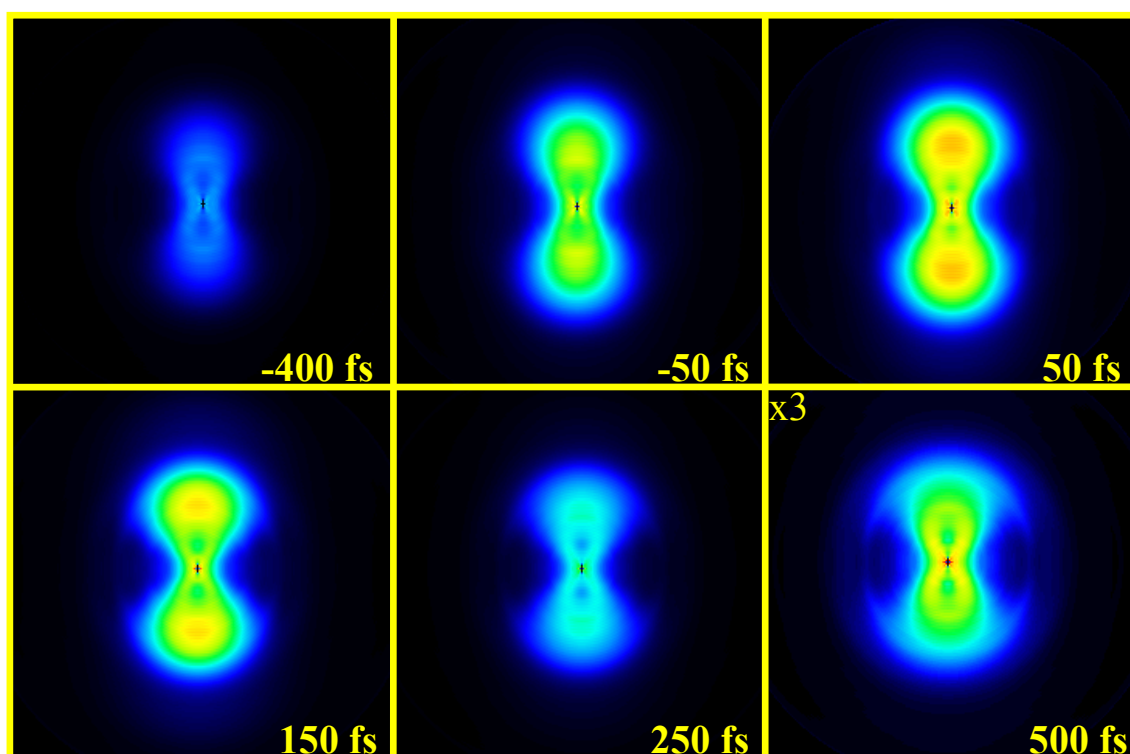
Una contribución de iones  $\text{I}^+$  similar a la obtenida en el presente trabajo a un tiempo de retraso de 55 fs ha sido observada por Wang *et al.* [122]. Estos autores llevaron a cabo experimentos de ionización multifotónica de  $\text{CH}_3\text{I}$  en un haz molecular con pulsos láser de 800 nm, 30 fs/pulso y cartografía de velocidades con imágenes de iones. En un determinado rango de potencias del láser ( $\approx 5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ) se generan procesos de ionización disociativa del  $\text{CH}_3\text{I}$  a través de estados electrónicos excitados del ión. Concretamente, estos autores propusieron que parte de los iones  $\text{I}^+$  observados en sus imágenes son generados por ionización disociativa desde el primer estado electrónico excitado  $\tilde{A}$  del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  que da lugar a los productos  $\text{I}^+ + \text{CH}_3$  [101]. En lo sucesivo, la contribución observada en la distribución de energía medida en este trabajo con máximo en 0.10 eV se asigna al canal de ionización disociativa  $\text{I}^+ + \text{CH}_3$ .



**Figura 3.66.** Imágenes invertidas de  $\text{I}^+$  correspondientes a la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm y ionización no resonante a 802 nm medidas a tiempos de retraso de 1 ps (a) y 55 fs (b). El panel (c) muestra las correspondientes distribuciones de energía cinética de  $\text{I}^+$  en el centro de masas para los tiempos de retraso de 1 ps (curva negra) y de 55 fs (curva azul). Las distribuciones han sido normalizadas para tener la misma intensidad en el máximo, facilitándose así su comparación. Las flechas bidireccionales a la derecha de las imágenes indican la polarización de los láseres de bombeo y sonda con respecto a las imágenes.

La Figura 3.67 muestra una secuencia de imágenes invertidas del fragmento  $\text{I}^+$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de 267.3 nm y 802 nm. A tiempos negativos, -400 fs, no se aprecian anillos en las imágenes, observándose únicamente una contribución de iones lobular que parte del centro de la imagen y se extiende en la dirección de la polarización del láser. Esta señal de iones corresponde a la suma de las

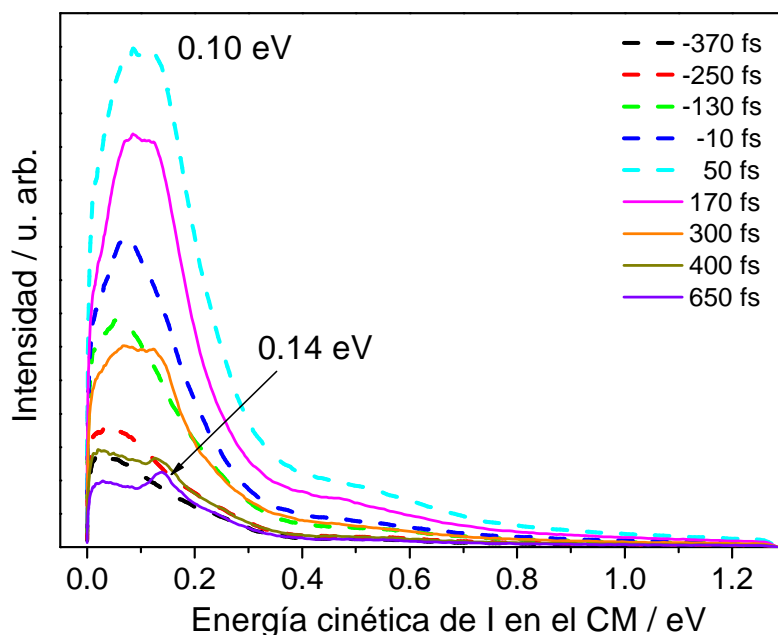
contribuciones producidas por cada láser de manera independiente. A medida que avanza el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, esta contribución de iones lobular aumenta en intensidad, extendiéndose a mayores velocidades (o energías cinéticas), alcanzando su máxima intensidad al tiempo de retraso de  $\approx 55$  fs. A medida que el tiempo de retraso aumenta desde 55 fs, la intensidad de esta contribución decrece, dejando paso a la aparición del anillo anisotrópico correspondiente al canal de fotodisociación  $I^*(^2P_{1/2}) + CH_3$  del  $CH_3I$  a 267.3 nm, que se aprecia claramente a partir de tiempos de retraso de  $\approx 450$  fs.



**Figura 3.67.** Secuencia de imágenes invertidas de  $I^+$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de 267.3 nm (bombeo) y 802 nm (sonda). La escala de colores se ha mantenido constante, excepto en la imagen a 500 fs, donde su intensidad se ha incrementado en un factor tres para facilitar la comparación. A tiempos de retraso asintóticos, 500 fs, se aprecia el anillo anisotrópico del canal  $I^*(^3P_{1/2}) + CH_3$ . En torno a tiempo cero, no se identifica la presencia de ningún anillo, pero en su lugar se distingue una señal intensa anisotrópica lobular que se extiende desde el centro de la imagen en la dirección de la polarización del láser.

La Figura 3.68 muestra la secuencia de distribuciones de energía cinética del fragmento  $I^+$  en el CM en función del tiempo de retraso, desde  $-400$  fs hasta  $600$  fs. Como puede verse, la contribución atribuida al canal de ionización disociativa  $I^+ + CH_3$  centrada a  $0.10$  eV crece con el tiempo de retraso hasta alcanzar un máximo a  $\approx 55$  fs. Tras ese tiempo, la señal decrece de nuevo dando paso a la aparición del pico centrado a  $0.14$  eV

correspondiente al canal  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$ , distinguible ya a 200 fs. Se aprecia cómo el canal  $I^++CH_3$  sólo tiene relevancia a tiempos de retraso cercanos a tiempo cero.



**Figura 3.68.** Distribuciones de energía cinética del fragmento  $I^+$  en el CM procedentes de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I a 267.3 nm y detección no resonante a 802 nm. Las curvas discontinuas corresponden a tiempos de retraso menores de 50 fs y las líneas continuas a tiempos de retraso mayores de 50 fs.

No ha sido posible obtener transitorios independientes para las contribuciones correspondientes a los canales  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$  y  $I^++CH_3$ , debido a su solapamiento. Por otra parte, el análisis de las distribuciones angulares de las zonas de las imágenes correspondientes a ambos canales  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$  y  $I^++CH_3$  indica que éstas no varían con el tiempo de retraso.

Por tanto, aunque en el caso de la detección no resonante de fragmentos  $I^+$  se ha observado un aumento significativo de la señal de iones en las proximidades de tiempo cero, similar al observado para el fragmento  $CH_3^+$ , el análisis detallado de las imágenes de iones obtenidas muestra que el proceso es de naturaleza distinta al que sucede para  $CH_3$ , ya que se pierde la evidencia de canales discretos de disociación.



### 3.3.5. Discusión

Los resultados más interesantes de los Apartados 3.3.2 y 3.3.3 muestran cómo, a tiempos de retraso cortos entre el láser de bombeo (a 267.3 nm) y el láser de sonda (a 802 nm), obtenemos unas imágenes de iones de  $\text{CH}_3^+$  ( $\text{CD}_3^+$ ) procedentes de  $\text{CH}_3\text{I}$  ( $\text{CD}_3\text{I}$ ) que poseen grandes similitudes con las ya conocidas imágenes asintóticas descritas en la Sección 3.2, pero con una serie de diferencias clave que han sido descritas detalladamente. En contraste con esto, las imágenes del fragmento  $\text{I}^+$  a cortos retrasos no muestran rasgos comunes con las asintóticas. El objetivo principal de esta Sección es proponer un mecanismo que permita explicar estos comportamientos. En este sentido, veremos a continuación cómo el uso de un láser de sonda en el infrarrojo (802 nm) ha permitido ionizar especies transitorias y productos de reacción por absorción multifotónica no resonante.

En este apartado se explicará, de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto, cómo a medida que evoluciona el paquete de ondas, generado inicialmente en la superficie de energía potencial repulsiva  $^3Q_0$  de la banda *A* por el pulso láser de 267.3 nm, se observa una transición entre la situación que desemboca en la ionización de la molécula  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , pasando por una situación en la que se produce la ionización de especies transitorias  $[\text{H}_3\text{C}\cdots\text{I}]^\ddagger$ , que corresponden a configuraciones moleculares en las que el enlace C–I está elongado, seguida de fragmentación en iones  $\text{CH}_3^+$  o  $\text{I}^+$  hasta, finalmente, la formación de fragmentos neutros productos de la disociación, cuya ionización ocurre por absorción multifotónica no resonante. De este modo, serán justificados los desplazamientos temporales observados entre los transitorios del ión padre y los de los fragmentos iónicos, los cambios en la energía cinética de los fragmentos con el tiempo, y los cambios en las anisotropías. Se analizará también el efecto causado por la dinámica de alineamiento molecular.

En el Apartado 3.2.5 de la Sección 3.2 se demostró que la realización de experimentos fuera de resonancia para esta molécula, midiendo transitorios para los fragmentos  $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$  en los que se desintoniza ligeramente la longitud de onda del pulso láser de sonda fuera de la resonancia correspondiente a las transiciones REMPI (2+1) empleadas para la ionización y detección de ambos fragmentos, conducía a transitorios similares a los obtenidos en el experimento en resonancia, sin evidencia de componente rápida atribuible a especies transitorias en evolución a lo largo de la coordenada de reacción. En aquella Sección se ofrecieron las razones que justifican que estas especies transitorias no hayan podido ser observadas en los experimentos, relacionadas con el brevísimo tiempo de vida de los transitorios correspondientes y su contribución minoritaria al transitorio global, dando lugar a un comportamiento temporal que quedaba enmascarado por la duración, mucho más larga, del láser de sonda. La estrategia que se ha

seguido en el presente caso, empleando como pulso láser de sonda un pulso IR a 802 nm es, precisamente, emplear la ionización multifotónica como técnica de detección *universal*, permitiendo la ionización tanto de la molécula padre como de especies transitorias en la disociación, así como fragmentos neutros libres.

En la primera parte de la discusión se presenta un conjunto de posibles descripciones que implicarían la participación de la dinámica de estados iónicos excitados o estados de Rydberg del CH<sub>3</sub>I para explicar los resultados obtenidos. Como se describirá a lo largo de esta Sección, estas propuestas no son compatibles con los resultados experimentales obtenidos. Posteriormente, se llevará a cabo una descripción detallada del mecanismo propuesto, apoyado por los datos experimentales, según el cual es la evolución del paquete de ondas en la banda *A* la que abre y cierra canales de ionización y fragmentación que dan lugar a los diferentes productos de reacción observados.

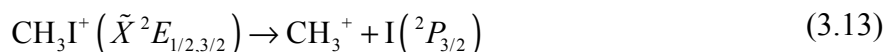
### 3.3.5.1. Dinámica de estados iónicos y estados de Rydberg del CH<sub>3</sub>I

Se va a considerar en primer lugar la posibilidad de que los comportamientos observados sean reflejo de la dinámica iónica del sistema; es decir, la dinámica de fragmentación en estados iónicos del CH<sub>3</sub>I. Dentro de esta categoría cabe distinguir las siguientes tres posibilidades:

1. Ionización disociativa en una sola etapa, debida a la absorción simultánea de radiación del láser de bombeo y del de sonda.
2. Proceso en dos etapas, donde el ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> es inicialmente excitado hasta un estado disociativo o predisociativo.
3. Proceso en dos etapas, donde el ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> se forma inicialmente en un estado enlazante y es promocionado más tarde hasta un estado excitado disociativo.

Con el fin de discutir las diferentes alternativas correspondientes a la dinámica iónica, es importante considerar las superficies conocidas de los estados electrónicos del ión, y sus correlaciones con los canales disociativos. La Figura 3.69, tomada de la Ref. [101], muestra un diagrama esquemático de las superficies de menor energía del ión a lo largo de la coordenada C—I.

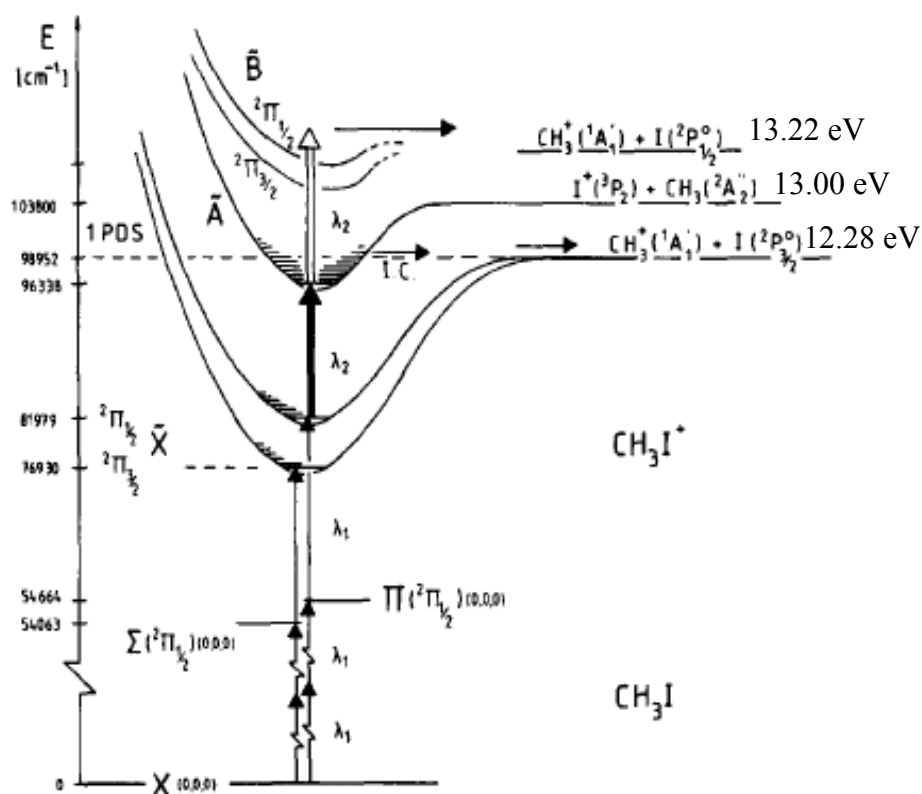
Como puede verse en la Figura, el estado fundamental del ión, CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>( $\tilde{X}$ ), correlaciona con la formación de fragmentos CH<sub>3</sub><sup>+</sup> y I según



El primer estado electrónico excitado del ión  $\tilde{A}$  correlaciona con la formación de  $\text{CH}_3$  neutro e iones  $\text{I}^+$  según



Tanto el estado fundamental como el primer estado excitado del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  son estados enlazados. Además, es sabido que el estado  $\tilde{A}$  puede sufrir conversión interna al estado fundamental [101]. El siguiente estado excitado es el estado  $\tilde{B}$ . Este estado es menos conocido, pero debe tener un desdoblamiento espín-órbita moderado con la misma simetría que el estado fundamental. Los estudios de espectroscopia realizados no muestran estructura en la zona de energías donde debería aparecer este estado  $\tilde{B}$ . Se ha propuesto [101] que, dada la pequeña diferencia de energía entre el estado  $\tilde{A}$  y el estado  $\tilde{B}$ , el estado  $\tilde{B}$  sufra una rápida conversión interna al estado  $\tilde{A}$ , o que se cruce con estados disociativos superiores, en cualquier caso dando lugar a disociación.



**Figura 3.69.** Esquema de las curvas de energía potencial del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  propuestas en la Ref. [101]. Las energías están en  $\text{cm}^{-1}$ .

A continuación se discutirán las tres opciones mencionadas más arriba en relación con el esquema mostrado en Figura 3.69.

Según la primera opción (ionización disociativa en un etapa), la molécula absorbería de forma simultánea radiación de 267.3 nm y de 802 nm, dando lugar a un ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> con suficiente energía como para producir directamente iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> al fragmentarse. Sin embargo, existirían con este esquema varias incompatibilidades con los resultados experimentales. En primer lugar, sería difícil explicar los desplazamientos temporales observados entre los transitorios del ión padre y los de los fragmentos iónicos si el proceso de ionización y fragmentación ocurriera por absorción simultánea de fotones de los pulsos láser de bombeo y sonda. Se esperaría en cambio que no existiera tal desplazamiento, de modo que todos los transitorios deberían presentar el máximo al mismo tiempo de retraso. En segundo lugar, este esquema no podría explicar tampoco el suave desplazamiento observado en los picos de la distribución de energía cinética asignados a los canales de fotodisociación, especialmente para el canal CH<sub>3</sub>+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>); de hecho, en las proximidades del tiempo cero, se esperarían distribuciones de energía cinética sin una estructura clara, para dar lugar más tarde a una distribución totalmente diferente, con la aparición de picos asignables a los canales de fotodisociación, a tiempos de retraso asintóticos. De hecho, esto es lo que se observa para el fragmento I<sup>+</sup> (que en cambio sí muestra un retraso en su transitorio). En tercer lugar, no se ha observado este tipo de distribuciones de energía cinética obtenidas en las proximidades de tiempo cero cuando se emplea uno u otro láser por separado, a pesar de que se ha explorado una gran variedad de intensidades de ambos láseres. Cabría esperar que si se tratase de un proceso de ionización disociativa, empleando intensidades suficientemente altas de los pulsos de 267.3 nm o 802 nm podrían alcanzarse los mismos estados, dando lugar a imágenes y distribuciones de energía cinética similares a las obtenidas en el experimento de bombeo y sonda a tiempo cero. Finalmente, bajo condiciones de absorción multifotónica de dos colores, el electrón debería llevarse la mayor parte de la energía cinética en exceso, dejando al catión con poca energía disponible y no pudiendo dar lugar a distribuciones de energía cinética caracterizadas por picos que aparecen a energías cinéticas relativamente altas.

Un proceso de ionización disociativa de estas características sí encajaría por el contrario para explicar lo observado para el fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup> en el canal correspondiente al anillo interno de las imágenes próximas a tiempo cero. El transitorio de este canal no presenta desplazamiento temporal respecto al transitorio del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, siendo incluso algo más estrecho que el transitorio del ión padre, y la energía cinética del pico correspondiente a este canal en la distribución no cambia con el tiempo de retraso. No obstante, el posible origen de este canal será discutido en detalle mas adelante.

En la segunda opción se incluirían procesos en los que la población se transfiera inicialmente a un estado iónico disociativo o predisociativo (para explicar el corto tiempo de vida), por medio del láser de bombeo, y después el láser de sonda excite al ión desde ese estado a un estado iónico superior disociativo, desde el que se produciría la

fragmentación. Es bien sabido, sin embargo, que el estado fundamental de ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  es enlazado y tiene un tiempo de vida largo, ya que sus propiedades espectroscópicas han sido ampliamente estudiadas [101]. El estado  $\tilde{A}$  es igualmente enlazado, pero es conocido que predissocia en torno al umbral de formación de  $\text{CH}_3^+$ , de tal modo que los iones  $\text{CH}_3^+$  formados tendrían una energía cinética muy pequeña. Se sabe además que el estado  $\tilde{A}$  tiene un tiempo de vida relativamente largo, del orden de los picosegundos, lo que no sería consistente con la corta duración de la señal de iones en una escala de decenas de femtosegundos. Se sabe que los estados iónicos superiores son disociativos y con tiempos de vida cortos; sin embargo, la probabilidad de absorción hasta ellos es baja, debido a la necesidad de procesos de absorción no lineales de orden superior.

Finalmente, según la tercera opción, el ión podría formarse inicialmente en un estado enlazado por absorción de varios fotones del láser de bombeo (267.3 nm) en una primera etapa. A partir de ahí, podría iniciarse un proceso clásico de bombeo y sonda, es decir, un proceso de excitación (con la parte final del pulso del láser de bombeo), seguido de disociación y ionización de los fragmentos (con pulsos láser de sonda). En este caso, el láser de 267.3 nm actuaría en primer lugar como láser de ionización y después como láser de bombeo del  $\text{CH}_3\text{I}^+$  formado en la primera etapa, que podría fotodisociarse [48,123]. En este caso, la fotodisociación de un estado excitado del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  podría dar lugar a la formación de fragmentos  $\text{CH}_3$  neutros; por ejemplo, a través del estado  $\tilde{A}$ . Estos fragmentos  $\text{CH}_3$  neutros podrían ser ionizados a continuación por el láser de sonda. Este mecanismo podría explicar los diferentes transitorios obtenidos para las distintas especies detectadas, pero en cambio es incompatible con las energías cinéticas medidas para los canales observados, pues el  $\text{CH}_3$  neutro formado correlacionaría con  $\text{I}^+(\text{}^2P_2)$ , y no con  $\text{I/I}^*$ , de modo que la aparición de los dos canales asignados a  $\text{CH}_3+\text{I}^*(\text{}^2P_{1/2})$  o  $\text{CH}_3+\text{I}(\text{}^2P_{3/2})$  no estaría justificada. Además, esta opción implicaría la absorción de un gran número de fotones, al menos del láser de bombeo, lo cual no se ve reflejado en las medidas de la dependencia de la potencia con este láser.

En resumen, cualquiera de las descripciones presentadas que involucran la dinámica del ión muestran incompatibilidades con las observaciones realizadas. Por tanto, los resultados experimentales obtenidos implicarían necesariamente dinámicas en estados excitados de la molécula neutra de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Entre las posibles alternativas deberemos analizar, no sólo la fotodisociación a través de la banda  $A$ , sino también la posibilidad de disociación a través de estados de Rydberg, situados en regiones de mayor energía. Se describirá a continuación la posibilidad de asignar los resultados experimentales obtenidos a la dinámica de fotodisociación de estados de Rydberg del  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Las medidas de dependencia de las señales de iones frente a la energía del láser de 267.3 nm a tiempos cercanos a tiempo cero han indicado la existencia de absorción de, al

menos, dos fotones de luz UV. La energía de dos fotones de 267.3 nm equivale a 9.284 eV (con un ancho de banda de  $\approx 0.05$  eV), lo que permitiría la excitación de varios miembros de series de Rydberg [110]; en particular los estados de Rydberg  $10p^2E_{3/2}$ ,  $9d^2E_{3/2}$ ,  $10d^2E_{3/2}$ ,  $8s^2E_{1/2}$  y  $6d^2E_{1/2}$ . Desde estos estados de Rydberg sería necesaria la posterior absorción de al menos dos fotones de 802 nm para acceder a estados electrónicos del ión con suficiente energía como para que se produjera la formación de fragmentos iónicos\*. Este mecanismo permitiría explicar los desplazamientos temporales observados en los transitorios. Sin embargo, con los datos conocidos sobre los estados excitados neutros e iónicos del CH<sub>3</sub>I, no hay ninguna combinación de las energías proporcionadas por los fotones de los láseres de bombeo y sonda en las proximidades de la región de estados de Rydberg que pueda dar lugar a la formación de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> con energías cinéticas similares a las observadas para tiempos de retraso próximos a cero; esto es, similares a las energías cinéticas de los fragmentos CH<sub>3</sub> procedentes de los canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A*. Además, las distribuciones angulares de los fragmentos formados en estas condiciones, deberían también coincidir con las obtenidas en la fotodisociación en la banda *A* a tiempos asintóticos. Esto, junto con la ausencia de efecto isotópico observable (transitorios de corta vida también para CD<sub>3</sub>I), excluye la posibilidad de que las observaciones realizadas se deban a la fotodisociación de estados de Rydberg del CH<sub>3</sub>I de alta energía.

Se podría también considerar la participación en la fotodisociación de estados de Rydberg de inferior energía, como los que constituyen la banda *B*, situados a unos 6.3 eV, accesibles por absorción de un fotón de 267.3 nm y un fotón de 802 nm, o los de la banda *C*, que se alcanzarían por absorción de un fotón de 267.3 nm y dos fotones de 802 nm. La banda *B* del CH<sub>3</sub>I ha sido ampliamente estudiada tanto desde el punto de vista de la espectroscopía como de la dinámica de disociación (véase, por ejemplo, la Ref. [124]). Los estados de Rydberg que constituyen la banda *B* son estados enlazados, con bandas vibrónicas conocidas y asignadas, cuyos tiempos de vida son considerablemente largos, en el rango de los picosegundos, como consecuencia de la predisociación electrónica a través del cruce con los estados electrónicos repulsivos  $4E$  y  $2A_2$  pertenecientes a la banda *A* (y que correlacionan exclusivamente con los fragmentos CH<sub>3</sub>+I\*( $^2P_{1/2}$ ) [81,125]). Con el fin de comparar con los resultados obtenidos en esta Sección, se han llevado a cabo experimentos centrados en el estudio de la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *B* empleando pulsos láser de bombeo centrados a  $\approx 200$  nm, con detección resonante de los fragmentos CH<sub>3</sub> y cartografía de velocidades con imágenes de iones [126]. Los resultados preliminares obtenidos muestran características completamente diferentes, tanto en el comportamiento temporal, del orden de los picosegundos, como corresponde a un proceso

---

\* Adicionalmente, la propia disociación de estos estados de Rydberg podría dar lugar a fragmentos neutros que podrían ionizarse posteriormente por absorción multifotónica con el láser de sonda, pero esta descripción no podría ofrecer una explicación sobre la brevedad temporal de los transitorios observados.

típico de predisociación electrónica, como en las distribuciones de energía cinética y anisotropías de los fragmentos  $\text{CH}_3$ . Especialmente relevante es el hecho de que sólo se observa el canal  $\text{CH}_3 + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ , tal como se esperaba. La banda *C* es menos conocida que la banda *B*; sin embargo, no se espera que el comportamiento de los estados de Rydberg pertenecientes a esta banda sea muy distinto de la banda *B*. Se puede considerar, por tanto, que la participación de estos estados de Rydberg de inferior energía es muy improbable.

### 3.3.5.2. Dinámica de especies transitorias en la fotodisociación del $\text{CH}_3\text{I}$ en la banda *A*

Habiéndose descartado en los Apartados anteriores tanto las dinámicas iónicas como las dinámicas neutras a través de estados de Rydberg para explicar los resultados experimentales obtenidos en esta Sección, se presenta a continuación un mecanismo que atribuye las observaciones a la dinámica temprana del sistema molecular estudiado en la banda *A*.

Este mecanismo, que se muestra esquemáticamente en la Figura 3.70, tendría lugar a lo largo de los siguientes pasos: en primer lugar, la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  absorbe un fotón UV (267.3 nm) en la primera parte (temporal) del pulso para iniciar la dinámica de fotodisociación en el estado  $^3Q_0$  de la banda *A*. En una cierta fracción de las moléculas excitadas, el paquete de ondas generado en la superficie  $^3Q_0$  evolucionará a lo largo de la coordenada de reacción sin ser perturbado, dando lugar asintóticamente a fragmentos  $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$  neutros, que pueden ser ionizados de manera multifotónica por el pulso láser retrasado de 802 nm. Esta fracción de moléculas daría cuenta de la componente asintótica del proceso, responsable de las mesetas observadas en los transitorios a tiempos de retraso largos, así como de las distribuciones de energía cinética y angulares obtenidas a dichos tiempos.

Sin embargo, una fracción significativa de moléculas originalmente excitadas al estado  $^3Q_0$ , puede absorber fotones adicionales de 267.3 nm a lo largo de la duración temporal de este pulso. De hecho, la absorción de un fotón más de 267.3 nm puede verse favorecida por la cuasi-resonancia debida a la presencia de los estados de Rydberg superiores mencionados anteriormente, justo por debajo del continuo de ionización, de tal modo que sólo sería necesaria la absorción de un fotón más de 802 nm para formar  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en el estado fundamental. La formación de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  mediante este esquema 2+1' tiene una probabilidad alta, debido a las resonancias con el láser de 267.3 nm a 1 y 2 fotones y a la fuerte probabilidad de absorción de un fotón de 802 nm para alcanzar el ión; de acuerdo con esta descripción, tras este proceso 2+1', el  $\text{CH}_3\text{I}^+$  se formaría con poca energía de exceso sobre el límite de ionización.

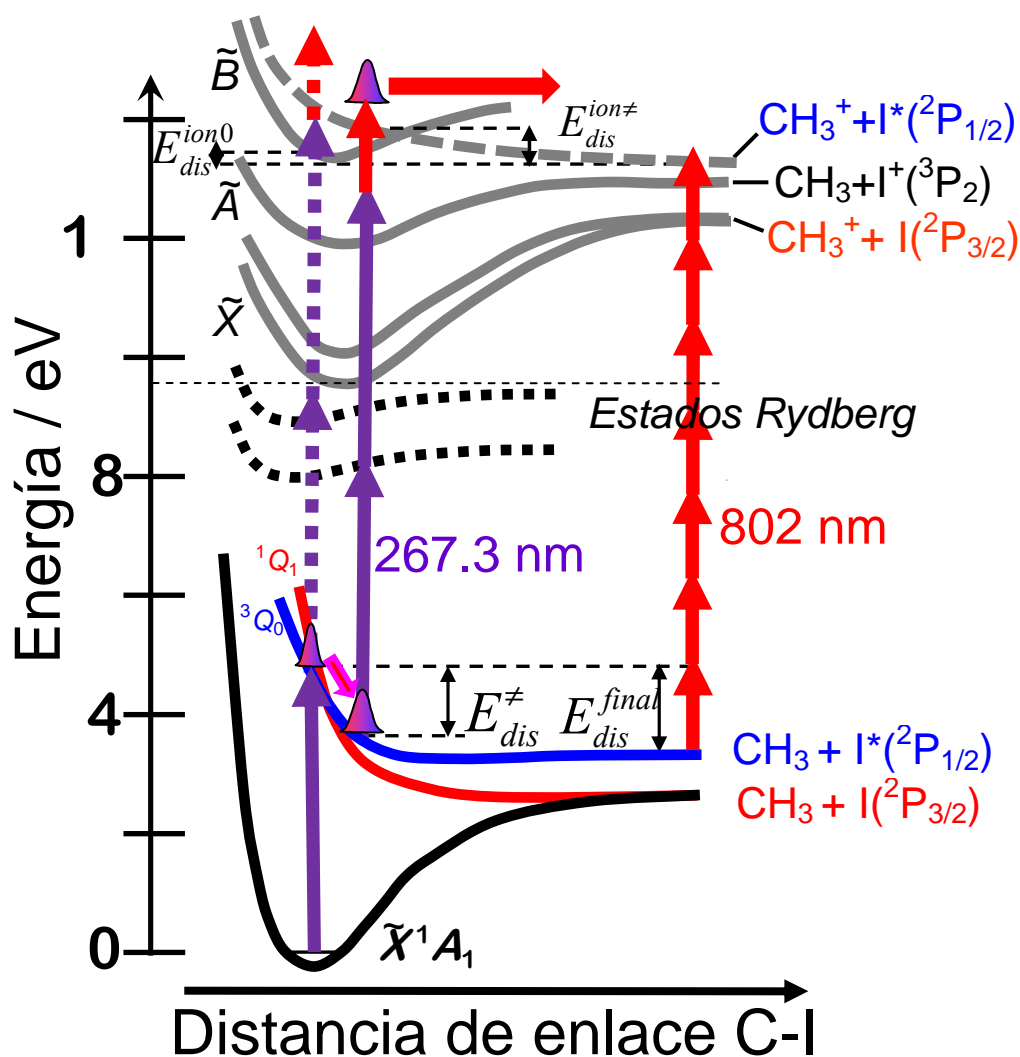
Se sabe que la fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* es un proceso ultrarrápido que ocurre en  $\approx 100$  fs. Por tanto, las especies transitorias [CH<sub>3</sub>...I]<sup>‡</sup> pueden seguir absorbiendo fotones de 267.3 nm de la parte final (temporal) del pulso, a un tiempo en el que la distancia internuclear puede haberse alargado considerablemente. Si transcurre suficiente tiempo antes de esta segunda absorción (en principio basta con  $\approx 20$  fs [94]), la división del paquete de ondas entre las superficies <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> y <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> ya habrá tenido lugar, adquiriendo éste diferentes energías disponibles para el proceso de ruptura del enlace C-I hacia los dos canales conocidos que dan lugar a I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>). Es importante indicar que según este modelo, el segundo paso de absorción UV se produce de forma simultánea con la absorción del pulso IR (802 nm), de manera que se podría entender la combinación de estos dos láseres como “láser de sonda” del proceso sobre la banda *A*. De este modo, la fracción del paquete de ondas en la superficie <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> será promocionada al estado electrónico excitado  $\tilde{A}$  del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, que es un estado enlazado que sufre una rápida conversión interna al estado electrónico fundamental del ión, correlacionando con la formación de CH<sub>3</sub><sup>+</sup>+I(P<sub>3/2</sub>); así mismo, la porción del paquete de ondas en la superficie <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> será promocionado al estado electrónico excitado  $\tilde{B}$  del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, del que no se dispone de tanta información, pero que se considera que daría lugar a disociación en fragmentos CH<sub>3</sub><sup>+</sup>+I\*(P<sub>1/2</sub>), posiblemente por cruce con una superficie de energía potencial disociativa [101]. Según este mecanismo, tras la absorción de fotones de 267.3 nm y 802 nm adicionales desde la superficie <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> cuando el enlace C-I se ha elongado considerablemente (de modo que los pre-fragmentos ya han adquirido una cierta energía cinética), la transición sería a una superficie repulsiva y, por tanto, la pérdida del electrón vendría seguida de la disociación a CH<sub>3</sub><sup>+</sup>+I\*(P<sub>1/2</sub>). En el caso del paquete de ondas que evoluciona en la superficie <sup>1</sup>Q<sub>1</sub>, la absorción sería al estado  $\tilde{A}$  del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, desde donde se produciría conversión interna a los productos CH<sub>3</sub><sup>+</sup>+I(P<sub>3/2</sub>).

Para alcanzar los estados iónicos desde la banda *A* es necesaria la absorción de al menos dos fotones de 267.3 nm más un fotón de 802 nm. Dados los resultados de las experiencias de dependencia de la señal de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> con la energía a tiempos de retraso próximos a tiempo cero de cada uno de los láseres, que han proporcionado leyes de dependencia con la potencia  $2.23 \pm 0.02$  para el láser de 267.3 nm y  $1.42 \pm 0.10$  para el láser de 802 nm, se considera que la absorción responsable de transferir población a los estados iónicos excitados desde la banda *A*, será de dos o tres fotones de 267.3 nm más, al menos, un fotón de 802 nm.

Considerando este mecanismo, que está en la línea de la metodología propuesta por Zhong y Zewail en la Ref. [44], la energía cinética presente finalmente en el fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup> debería contener dos contribuciones. La primera contribución procede de la energía disponible en la disociación en la banda *A* a una distancia internuclear C-I intermedia,  $E_{\text{dis}}^{\ddagger}$ , que será menor que la energía disponible asintótica,  $E_{\text{dis}}^{\text{final}}$ , puesto que el paquete de



ondas no puede alcanzar una distancia internuclear grande en el (corto) tiempo al que se produce el segundo paso de absorción UV (véase la Figura 3.38 para la definición de estas magnitudes). La segunda contribución viene dada por el exceso de energía generado en la absorción hasta el estado electrónico iónico excitado. Sin embargo, este exceso de energía es adquirido por el electrón que se desprende del sistema, dejando sólo la energía disponible de la superficie de energía potencial iónica,  $E_{dis}^{ion \neq}$ .



**Figura 3.70.** Representación esquemática del mecanismo propuesto para explicar la detección de especies transitorias y productos finales de la fotodisociación en tiempo real del  $CH_3I$  en la banda A por medio de absorción multifotónica de los láseres UV (267.3 nm) e IR (802 nm).

El desplazamiento en energía cinética del fragmento  $CH_3^+$  correspondiente al canal  $CH_3 + I^*(^2P_{1/2})$ , que indica que el fragmento  $CH_3^+$  se forma con menos energía para tiempos de retraso próximos a cero que en la región asintótica (a tiempos de retraso

largos), es explicable a través del mecanismo propuesto si se supone que la superficie disociativa iónica es más plana sobre la coordenada de reacción que la superficie disociativa neutra. El hecho de que se observe un desplazamiento mayor a medida que disminuye el tiempo de retraso desde la región asintótica es una indicación de que el pulso de 802 nm proporciona el tiempo al cual se detiene la evolución del paquete de ondas sobre la superficie disociativa neutra en el momento en que se produce la ionización, moviéndose a continuación en las superficies iónicas. A medida que aumenta el tiempo de retraso entre los pulsos de 267.3 nm y 802 nm, el paquete de ondas en la superficie de energía potencial neutra va adquiriendo una mayor energía cinética, haciendo que  $E_{\text{dis}}^{\ddagger}$  aumente con el tiempo de retraso, y por tanto también lo haga la energía cinética en la distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Se ha observado además cómo a tiempos próximos al solapamiento temporal, los picos de las distribuciones de energía cinética son significativamente más anchos que a tiempos asintóticos. Este fenómeno es también explicable a través del mecanismo propuesto, ya que la excitación se produce en una región de las superficies de energía potencial de la banda *A* donde el potencial cambia rápidamente, de tal modo que partes del paquete de ondas con muy diversas energías cinéticas contribuyen a un mismo tiempo de retraso entre pulsos láser. La forma de las curvas mostradas en las Figura 3.50 y 3.64, donde se representa la energía cinética del máximo del pico en la distribución de energía cinética frente al tiempo, refleja directamente la forma de las superficies de energía potencial neutras e iónicas involucradas en el proceso global.

El mecanismo propuesto describe correctamente además el retraso observado en los transitorios de CH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CD<sub>3</sub><sup>+</sup> con respecto a los de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>/CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup>. En las primeras fases del proceso, el paquete de ondas habrá adquirido una cantidad despreciable de energía cinética sobre las superficies repulsivas neutras de la banda *A*. Tal como puede verse en la Figura 3.69, si se produce la absorción subsiguiente a un estado excitado ligado del ión, el paquete de ondas no dispondrá de energía suficiente como para escapar del pozo. Sólo para tiempos algo mayores, en los que el paquete de ondas habrá comenzado a evolucionar sobre las superficies, adquiriendo así una cierta cantidad de energía cinética, se produce la absorción en unas condiciones en las que el ión se forma en un estado de energía superior a la asíntota de disociación.

El mecanismo aquí propuesto proporciona una descripción adecuada a todos los observables experimentales referidos a la detección de CH<sub>3</sub><sup>+</sup>/CD<sub>3</sub><sup>+</sup> presentados en esta Sección. Además de lo ya expuesto, es posible explicar tanto las dependencias de la señal de iones frente a la intensidad de los láseres de bombeo y sonda, como las anisotropías a tiempos de retraso largos o próximos a tiempo cero, puesto que para este último caso puede estar involucrada la absorción de múltiples fotones de 267.3 nm y 802 nm. Además,

como hemos señalado, este mecanismo permite explicar los desplazamientos temporales observados en los transitorios de  $\text{CH}_3^+/\text{CD}_3^+$  con respecto a los de  $\text{CH}_3\text{I}^+/\text{CD}_3\text{I}^+$ , puesto que el máximo en la señal de iones  $\text{CH}_3^+/\text{CD}_3^+$  ocurre cuando la disociación en la banda *A* se ha producido hasta una cierta extensión. Este modelo también explica la ausencia de efecto isotópico, así como el efecto del cambio de la polarización del láser de 802 nm, puesto que en el esquema propuesto, el pulso láser de 802 nm actúa también como pulso de “bombeo” sobre las especies transitorias, y por tanto, deja su impronta en el comportamiento angular. Finalmente, el mecanismo es compatible con el aumento de la energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$  a medida que aumenta el tiempo de retraso hasta la zona de tiempos asintóticos.

En lo que se refiere al canal de fragmentación en el que se detectan iones  $\text{CH}_3^+$  con energía cinética de 0.60 eV (y  $\text{CD}_3^+$  a 0.55 eV) con una marcada anisotropía, las medidas de dependencia de la señal de iones frente a la intensidad de los láseres de 267.3 nm y 802 nm arrojaron leyes de potencia de  $1.74 \pm 0.15$  para el láser de 267.3 nm y de  $1.2 \pm 0.1$  para el láser de 802 nm. Estos resultados muestran un cierto comportamiento de saturación para ambos láseres, puesto que con dos fotones de 267.3 nm y un fotón de 802 nm, que representa una energía total de 10.83 eV, es posible alcanzar el estado fundamental del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  pero no se supera el umbral de formación de  $\text{CH}_3^+ + \text{I}(^2P_{3/2})$ . Una combinación de fotones de ambos colores que permitiera llegar con energía suficiente a los canales de fragmentación  $\text{CH}_3^+ + \text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3^+ + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  implicaría al menos dos fotones de 267.3 nm y dos o tres fotones de 802 nm.

Wang *et al.* [122] realizaron experimentos con pulsos láser de 800 nm, 35 fs de duración y  $5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$  en un haz molecular de  $\text{CH}_3\text{I}$  empleando cartografía de velocidades con imágenes de iones. Las distintas contribuciones observadas en las distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3^+$  medidas en estos experimentos fueron asignadas a distintos procesos de ionización disociativa a partir de los estados excitados del ión  $\tilde{A}$  y  $\tilde{B}$ . Concretamente, estos autores observaron una contribución a 0.63 eV que asignaron al canal de ionización disociativa  $\text{CH}_3^+ + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  a partir del estado  $\tilde{B}$ , tras la absorción de 9 fotones del láser centrado a 800 nm. Por similitud, el anillo observado en el presente trabajo a una energía cinética de 0.60 eV podría asignarse a ese mismo canal; sin embargo, las distribuciones de energía cinética obtenidas por Wang *et al.* en el experimento de un solo láser no son comparables a las obtenidas en este trabajo a tiempos de retraso próximos al tiempo cero de reacción. De hecho, experimentos similares realizados en el presente trabajo con pulsos láser de 802 nm y condiciones de enfoque y energías similares a los de la Ref. [122] no han conducido a resultados equivalentes a los publicados por Wang *et al.* En todo caso, el transitorio medido para este canal no presenta desplazamiento en tiempo de retraso respecto del transitorio del ión  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y ha sido ajustado con una constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial muy

corta, lo que, como ya se ha discutido anteriormente, podría constituir una indicación de que el proceso sigue un esquema de ionización disociativa producida por la absorción simultánea y multifotónica de radiación UV e IR.

Finalmente, los experimentos realizados con detección de imágenes del fragmento I<sup>+</sup> en función del tiempo de retraso muestran que aunque el comportamiento temporal es aparentemente similar al observado para el fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, las imágenes medidas a tiempos de retraso próximos a tiempo cero no muestran características similares a las asintóticas. El aumento de señal de iones I<sup>+</sup> en la zona de tiempos de retraso cortos se asocia a una contribución en la imagen que presenta un máximo a  $\approx 0.10$  eV y que no sufre cambios en su energía cinética ni en el comportamiento angular con el tiempo de retraso entre los pulsos láser. El mecanismo que se propone en este caso es también un proceso de ionización disociativa dando lugar a los fragmentos I<sup>+</sup>+CH<sub>3</sub> después de la absorción simultánea de varios fotones de 267.3 nm y 802 nm hasta alcanzar la energía necesaria para fragmentar el ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> en esos fragmentos. El retraso observado en los transitorios de I<sup>+</sup> con respecto a CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>/CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup> puede deberse a cambios en la configuración de CH<sub>3</sub>I/CD<sub>3</sub>I que se den tras la absorción de dos fotones de 267.3 nm en el estado Rydberg, como requerimiento geométrico para poder acceder a la superficie de energía potencial iónica excitada que correlaciona con la formación de I<sup>+</sup>. Esto implicaría además que la dinámica observada para el estado de Rydberg en el transitorio de I<sup>+</sup> debería ser ligeramente más larga que aquella observada en el transitorio de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>/CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup>, como parece suceder en los transitorios tomados de los espectros de masas, donde el decaimiento de la función exponencial en el transitorio de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> muestra los mejores ajustes para valores de  $\tau=20\pm 10$  fs, con  $\tau=40\pm 20$  fs para I<sup>+</sup>, mientras que para CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup> es  $\tau=20\pm 10$  fs y  $\tau=30\pm 20$  fs para I<sup>+</sup>.

El umbral de energía más bajo para la formación de I<sup>+</sup> en el estado  $\tilde{A}$  es 13 eV, que corresponde a la formación del ión de I en su estado fundamental en el canal I<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>)+CH<sub>3</sub>; sin embargo el ión I<sup>+</sup> podría formarse en diversos estados, con umbrales de formación [127], I<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>0</sub>)+CH<sub>3</sub> a 13.8 eV, I<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>1</sub>)+CH<sub>3</sub> a 13.88 eV y I<sup>+</sup>(<sup>1</sup>D<sub>1</sub>)+CH<sub>3</sub> a 14.7 eV. Si suponemos que el mecanismo implica una absorción bifotónica del láser UV a 267.3 nm, se requieren además desde el punto de vista energético al menos 3 fotones de 802 nm (13.95 eV), excepto para el canal I<sup>+</sup>(<sup>1</sup>D<sub>1</sub>)+CH<sub>3</sub>, para el que serían necesarios 4 fotones (15.47 eV). En los experimentos realizados por Roeterdink *et al.* [109] para la molécula de CF<sub>3</sub>I se observaron iones I<sup>+</sup> formados en el estado <sup>3</sup>P<sub>2</sub>, y la energía cinética de los correspondientes electrones medidos en coincidencia fue de 0.85 eV. Teniendo en cuenta la energía aportada al sistema con 2 fotones de 267.3 nm y 3 fotones de 802 nm (13.95 eV) y el umbral para la formación de I<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P<sub>2</sub>) (13 eV), la energía disponible para la formación del ión sería de 0.952 eV. El pico en la distribución de energía cinética de I<sup>+</sup> al tiempo de retraso de 55 fs está centrado a 0.1 eV en el CM, lo que equivale a 0.947 eV de

energía disponible. Resultaría tentador realizar esta asignación, pero se esperaría que, tras el proceso de absorción desde el estado de Rydberg de la molécula neutra al estado  $\tilde{A}$  del ión, el electrón se llevara la práctica totalidad de la energía disponible en forma de energía cinética, dejando atrás  $\text{CH}_3\text{I}^+$  ligado. Esta atribución sólo sería posible, por tanto, si el ión tuviera una superficie disociativa en esa región de energía que correlacionara con los productos  $\text{I}^+(\text{}^3P_2) + \text{CH}_3$ . En definitiva, no es posible determinar sin ambigüedades, más allá de lo expuesto, el mecanismo que conduce a la formación de  $\text{I}^+$  con los datos de los que disponemos. Sería para ello necesario contar con medidas, preferiblemente en coincidencia, de las energías cinéticas de los electrones.

### 3.3.6. Conclusiones

- ◆ En esta Sección se ha estudiado el proceso de fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I y CD<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones y aplicando pulsos láser de sonda centrados a 802 nm, esto es, no resonantes con transiciones REMPI de los fragmentos. Este estudio ha permitido obtener información tanto de los productos finales como de las especies transitorias del proceso de fotodisociación.
- ◆ Para todas las especies estudiadas, CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> (CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup>), CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (CD<sub>3</sub><sup>+</sup>) y I<sup>+</sup> se ha observado un gran aumento de su probabilidad de formación en las proximidades del solapamiento temporal entre los láseres de bombeo y sonda. Se ha observado, sin embargo, un retraso de 40–70 fs entre el aumento observado en la molécula padre y el observado en los fragmentos. El comportamiento, en cuanto a las distribuciones de velocidad, observadas en esa región de intensificación son muy distintas para el fragmento CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (CD<sub>3</sub><sup>+</sup>) y para el fragmento I<sup>+</sup>, observándose distribuciones completamente diferentes de las medidas para tiempos asintóticos, para I<sup>+</sup>, y en cambio distribuciones con grandes similitudes con las asintóticas, para CH<sub>3</sub><sup>+</sup> (CD<sub>3</sub><sup>+</sup>). El estudio realizado sobre estas últimas nos ha permitido concluir que constituyen el reflejo de la evolución temprana del paquete de ondas sobre las superficies disociativas de la banda *A* de CH<sub>3</sub>I (CD<sub>3</sub>I).
- ◆ A través del análisis de los resultados obtenidos, se propone un mecanismo capaz de describir tanto los cambios en las distribuciones de energía cinética en función del tiempo como los retrasos observados entre la intensificación de las señales correspondientes a unas especies y otras. De acuerdo con esta descripción, el pulso láser IR a 802 nm actúa en ciertas regiones temporales también como pulso de bombeo, dejando su impronta incluso en las distribuciones angulares observadas. Aun en esta situación, se aportan argumentos suficientes para concluir que es la dinámica sobre la banda *A* la que fundamentalmente domina las distribuciones de energía cinética observadas, con una cierta contribución claramente medible de la dinámica sobre estados del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> (CD<sub>3</sub>I<sup>+</sup>).
- ◆ En este trabajo se ha demostrado cómo el esquema seguido (excitación con pulsos ultracortos en el UV + sonda con pulsos no resonantes en el IR), junto con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones es adecuada para el

estudio tanto de las especies transitorias como de los productos finales de la fotodisociación de moléculas poliatómicas.

### 3.4. Bibliografía

1. J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 231 (1964).
2. S. J. Riley, K. R. Wilson, *Faraday discuss. Chem. Soc.*, **53**, 132 (1972).
3. M. J. Dzvonik, S. Yang, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4408 (1974).
4. A. Gedanken, M. D. Rowe, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, 39 (1975).
5. L. E. Brus, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.*, **65**, 71 (1976).
6. T. F. Hunter, K. S. Kirstjansson, *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 291 (1978).
7. S. L. Baughcum, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **72**, 6535 (1980).
8. R. K. Sparks, K. Shobatake, L. R. Carlson, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3838 (1981).
9. H. W. Hermann, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **76**, 4766 (1982).
10. P. Brewer, P. Das, G. Ondrey, *J. Chem. Phys.*, **79**, 720 (1983).
11. M. D. Barry, P. A. Gorrry, *Mol. Phys.*, **52**, 461 (1984).
12. G. N. A. van Veen, T. Baller, A. E. de Vries, N. A. J. Van Veen, *J. Chem. Phys.*, **87**, 405 (1984).
13. D. Imre, J. L. Kinsey, A. Sinha, J. Krenos, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3956 (1984).
14. J. L. Knee, L. R. Khundkar, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **83**, 1996 (1985).
15. W. P. Hess, S. J. Kholer, H. K. Haugen, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **84**, 2143 (1986).
16. M. O. Hale, G. E. Galica, S. G. Glogover, J. L. Kinsey, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4997, (1986).
17. D. W. Chandler, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1445 (1987).
18. S. M. Pen, C. C. Hsyden, K. L. C. Muyskens, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2909 (1988).
19. J. F. Black, I. Powis, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3986 (1988).
20. J. F. Black, I. Powis, *Chem. Phys. Lett.*, **148**, 479 (1988).
21. J. F. Black, I. Powis, *Laser Chem.*, **9**, 339 (1988).
22. J. F. Black, I. Powis, *Chem. Phys.*, **125**, 375 (1988).
23. R. O. Loo, G. E. Hall, H.-P. Haerri, P. L. Houston, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5 (1989).
24. Q. Zhu, R. E. Continetti, X. Zhao, B. Balko, E. Hintsa, Y. T. Lee (sin publicar).
25. D. W. Chandler, J. W. Thoman, Jr., M. H. M. Janssen, D. H. Parker, *Chem. Phys. Lett.*, **156**, 151 (1989).
26. R. O. Loo, H.-P. Haerri, G. E. Hall, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4222 (1989).
27. G. E. Hall, T. J. Sears, J. M. Frye, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6234 (1989).
28. I. Powis, J. F. Black, *J. Chem. Phys.*, **93**, 2461 (1989).



- 
29. T. J. Sears, J. Frey, V. Spirko, W. P. Kraemer, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2125 (1989).
  30. D. W. Chandler, M. H. M. Janssen, S. Stolte, R. N. Strickland, J. W. Thoman, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4839 (1990).
  31. Q. Lao, M. D. Person, P. Xayariboun, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3958 (1990).
  32. M. D. Person, P. W. Kash, L. J. Butler, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2557 (1991).
  33. T. Suzuki, H. Kanamori, E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6607 (1991).
  34. M. H. M. Janssen, D. H. Parker, G. O. Sitz, S. Stolte, D. W. Chandler, *J. Phys. Chem.*, **95**, 8007 (1991).
  35. M. H. Janssen, M. Dantus, H. Guo, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 281 (1993).
  36. M. Zahedi, J. A. Harrison, J. W. Nibler, *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 281 (1993).
  37. D. H. Fairbrother, K. A. Briggman, E. Weitz, P. C. Stair, *J. Chem Phys.*, **101**, 3738 (1994).
  38. R. A. Herz, J. A. Syage, *J. Chem. Phys.*, **100**, 9265 (1994).
  39. C. Pipes, D. Y. Kim, N. Brandstater, C. D. Fugelsnag, D. Baugh, *Chem. Phys. Lett.*, **219**, 207 (1994).
  40. A. Strobel, I. Fischer, A. Lochschmidt, K. M. Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2024 (1994).
  41. D. Y. Kim, N. Brandstater, L. C. Pipes, T. Garner, D. Baugh, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4363 (1995).
  42. B. R. Johnson, C. Kittrell, P. B. Kelly, J. L. Kinsey, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7743 (1996).
  43. D. Zhong, P. Y. Cheng, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7864 (1996).
  44. D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4031 (1998).
  45. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998).
  46. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **110**, 832 (1999).
  47. P. J. Pisano, J. I. Cline, *J. Chem Phys.*, **112**, 6190 (2000).
  48. F. Aguirre, S. T. Pratt, *J. Chem. Phys.*, **122**, 234303 (2005).
  49. G. Li, H. J. Hwang, *J. Chem. Phys.*, **124**, 244306 (2006).
  50. H. Fan, S. T. Pratt, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 3901 (2007).
  51. R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Dura, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **126**, 021101 (2007).
  52. C. Hu, S. Pei, Y.-L. Chen, K. Liu, *J. Phys Chem A*, **111**, 6821 (2007).
  53. G. Li, H. J. Hwang, H. C. Jung, *Rev. Sci. Instr.*, **76**, 023105 (2005).
  54. D. Porret, C. F. Goodeve, *Proc. R. Soc. London, Ser A*, **165**, 31 (1938).
  55. M. Shapiro, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **73**, 3810 (1980).
  56. S.-Y. Lee, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3035 (1982).
  57. V. J. Lill, G. A. Parker, J. C. Light, *Chem. Phys. Lett.*, **89**, 483 (1982).

58. N. E. Henrikson, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 19 (1983).
59. S. Kanfer, M. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3964 (1984).
60. S. K. Gray, M. S. Child, *Mol. Phys.*, **51**, 189 (1984).
61. S. Henning, V. Engel, R. Schinke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 5444 (1986).
62. M. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3644 (1986).
63. R. L. Sundberg, D. Imre, M. O. Hale, J. L. Kinsey, R. D. Coalson, *J. Phys. Chem.*, **90**, 5001 (1986).
64. M. Tadjeddine, J. P. Flament, C. Teichteil, *Chem. Phys.*, **118**, 45 (1987).
65. S. Yubushita, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **153**, 517 (1988).
66. P. K. Swaminathan, C. D. Stodden, D. A. Micha, *J. Chem. Phys.*, **90**, 5501 (1989).
67. H. Guo, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.*, **93**, 393 (1990).
68. R. Wedlock, K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, **95**, 7275 (1991).
69. H. Guo, K. Q. Lao, G. C. Schatz, A. D. Hammerich, *J. Chem. Phys.*, **94**, 6562 (1991).
70. H. Guo, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3901 (1991).
71. Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4858 (1991).
72. F. L. Quere, C. Leforestier, *J. Chem. Phys.*, **94**, 1118 (1991).
73. H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **96**, 2731 (1992).
74. H. Guo, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6629 (1992).
75. D. Hammerich, U. Manthe, R. Kosloff, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.*, **101**, 5623 (1994).
76. Y. Amatatsu, S. Yabushita, K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, **104**, 9783 (1996).
77. D. Xie, H. Guo, Y. Amatatsu, R. Kosloff, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1009 (2000).
78. D. Ajitha, M. Wierzbowska, R. Lindh, P. A. Malmqvist, *J. Chem. Phys.*, **121**, 5761 (2004).
79. M.-Y. Zhao, Q.-T. Meng, T.-X. Xie, K.-L. Han, G.-Z. He, *Int. J. Quantum Chem.*, **101**, 153 (2005).
80. I. Thanopoulos, M. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **125**, 133314 (2006).
81. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, S. N. Yurchenko, *J. Chem. Phys.*, **126**, 234102 (2007).
82. B. Alekseyev, H.-P. Liebermann, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.*, **126**, 234103 (2007).
83. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **8**, 382 (1940).
84. T. N. Kitsopoulos, M. A. Buntine, D. P. Baldwin, R. N. Zare, D. W. Chandler, *Science*, **260**, 1605 (1993).
85. T. Baumert, S. Pedersen, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12447 (1993).
86. I. V. Hertel, W. Radloff, *Rep. Prog. Phys.*, **69**, 1897 (2006).
87. B. J. Sussman, D. Townsend, M. Y. Ivanov, S. Stolow, *Science*, **314**, 278 (2006).

- 
88. P. C. Samartzis, B. L. Bakker, D. H. Parker, T. N. Kitsopoulos, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6106 (1999).
89. W. G. Roeterdink, M. H. M. Janssen, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 72 (2001).
90. W. G. Roeterdink, A. M. Rijs, M. H. M. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 571 (2006).
91. A. Stolow, A. E. Bragg, D. M. Neumark, *Chem. Rev.*, **104**, 1719 (2004).
92. A. M. Rijs, M. H. Janssen, E. T. H. Chrysostom, C. C. Hayden, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 123002 (2004).
93. O. Gessner, A. M. D. Lee, L. P. Shaffer, H. Reisler, *Science*, **311**, 219, (2006).
94. R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244309 (2008).
95. J. Dura, R. de Nalda, J. Alvarez, J. G. Izquierdo, G. A. Amaral, L. Bañares, *ChemPhysChem*, **9**, 1245 (2008).
96. J. Dura, R. de Nalda, G. A. Amaral, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **131**, 134311, (2009).
97. M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **89**, 6113 (1988).
98. J. C. D. Brand, J. H. Callomon, K. K. Innes, J. Jortner, S. Leach, D. H. Levy, A. J. Merer, I. M. Mills, C. B. Moore, C. S. Parmenter, D. A. Ramsay, K. Narahari Rao, E. W. Schlag, J. K. G. Watson, R. N. Zare, *J. Mol. Spectrosc.*, **99**, 482 (1983).
99. M. J. Rosker, M. Dantus, A. H. Zewail, *Science*, **241**, 1200 (1988).
100. F. A. Grimm, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1464 (1988).
101. K. Walter, R. Weinkauff, U. Boesl, E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1914 (1988).
102. M. L. Lipciuc, J. B. Buijs, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 219 (2006).
103. G. Li, Y. K. Shin, H. J. Hwang, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 9226 (2005).
104. M. Dantus, M. J. Rosker A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2395 (1987).
105. H. Guo, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 360 (1991).
106. Jesús Gonzalez Izquierdo. *Fotodisociación molecular con pulsos láser de nanosegundos y femtosegundos y cartografía de velocidades con imágenes de iones*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2007).
107. R. Bersohn, A. H. Zewail, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 373 (1988).
108. Q. Liu, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2209 (1993).
109. W. G. Roeterdink, M. H. M. Janssen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 601 (2002).
110. S. Eden, P. Limao-Vieira, S. V. Hoffmann, and N. J. Mason, *J. Chem. Phys.*, **331**, 232 (2007).
111. E. Hamilton, T. Siedman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C. Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A*, **72**, 043402 (2005).
112. T. Seideman, *J. Chem. Phys.*, **103**, 7887 (1995).

113. J. Ortigoso, M. Rodriguez, M. Gupta, B. Friedrich, *J. Chem. Phys.*, **110**, 3870 (1999).
114. F. Rosca-Pruna, M. J. J. Vrakking, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 153902 (2001).
115. P. W. Dooley, I. V. Litvinyuk, K. F. Lee, D. M. Rayner, M. Spanner, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *Phys. Rev. A*, **68**, 023406 (2003).
116. V. Renard, M. Renard, A. Rouzee, S. Guérin, H. R. Jauslin, B. Lavorel, O. Faucher, *Phys. Rev. A*, **70**, 033420 (2004).
117. K. F. Lee, I. V. Litvinyuk, P. W. Dooley, M. Spanner, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, *J. Phys. B*, **37**, L43 (2004).
118. M. Leibscher, I. S. Averbukh, H. Rabitz, *Phys. Rev. A*, **69**, 013402 (2004).
119. J. Ortigoso, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 073001 (2004).
120. V. G. Stavros, E. Harel, S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **122**, 064301 (2005).
121. D. Daems, S. Guerin, D. Sugny, H. R. Jauslin, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 153003 (2005).
122. Y. Wang, S. Zhang, Z. Wei, B. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 3846 (2008).
123. F. Wang, M. L. Lipciuc, X. M. Yang, T. N. Kitsopoulos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 22341 (2009).
124. A. P. Baronavski, J. C. Owrtusky, *J. Chem. Phys.*, **108**, 3445 (1998).
125. D. J. Donaldson, M. S. Child, V. Vaida, *J. Chem. Phys.*, **88**, 7410 (1988).
126. G. Gitzinger, M. E. Corrales, J. Durá, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares, en preparación.
127. S. T. Pratt, *Phys. Rev. A: At. Mol. Opt. Phys.*, **33**, 1718 (1986).

# CAPÍTULO 4

Fotodisociación en  
tiempo real de  
agregados de yoduro  
de metilo:  $(\text{CH}_3\text{I})_2$



## 4.1. Introducción

En este Capítulo se presentan los resultados más relevantes obtenidos en este trabajo de Tesis Doctoral sobre la dinámica de fotodisociación en tiempo real del dímero de yoduro de metilo,  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , en fase gaseosa en la primera banda de absorción, la banda *A*, a la longitud de onda de 267.3 nm. En este trabajo se ha combinado la utilización de láseres de femtosegundos en esquemas de bombeo (fotodisociación) y sonda (ionización) con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. La detección de los fragmentos procedentes de la fotodisociación se ha realizado por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) de  $\text{CH}_3$ , así como de átomos de I. Como se verá más adelante, la disociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  tras la absorción en la banda *A* se produce en varias etapas, y en este trabajo se presentarán medidas de los tiempos asociados a ellas.

Las fuerzas o interacciones de van der Waals (vdW) son aquellas fuerzas atractivas o repulsivas que se dan entre átomos, moléculas o partes de una misma molécula, a parte de los enlaces covalentes o iónicos. Considerados estos dos últimos como enlaces químicos “fuertes”, las fuerzas de vdW se consideran como enlaces químicos “débiles”. La diferencia fundamental entre estos dos tipos de enlaces es que mientras que los enlaces denominados “fuertes” corresponden a fuerzas intramoleculares (que mantienen unidos los átomos en las moléculas) estando involucrados electrones localizados en un orbital enlazante, las fuerzas de vdW se deben a las correlaciones que se establecen debido a las polarizaciones de las partículas (o fragmentos de una misma partícula) cercanas, considerándose fuerzas intermoleculares.

Las fuerzas de vdW atractivas pueden clasificarse en tres grupos atendiendo a la naturaleza de la polarización de las moléculas o fragmentos implicados en el enlace [1]:

- Fuerzas dipolo permanente – dipolo permanente: Fuerzas de Keesom. Son las interacciones electrostáticas que se producen entre las cargas de las moléculas o fragmentos con momento dipolar permanente. Son muy sensibles a la orientación, distancia y temperatura, ya que los dipolos deben orientarse adecuadamente para formar este tipo de enlace.
- Fuerzas dipolo permanente – dipolo inducido: Fuerzas de Debye. La molécula con momento dipolar permanente es capaz de inducir la polarización de moléculas cercanas creando un dipolo inducido en ellas. Dependen, por tanto, de la polarizabilidad de la molécula sin dipolo permanente.
- Fuerzas dipolo inducido instantáneo – dipolo inducido: Fuerzas de dispersión de London. La densidad de probabilidad electrónica no se distribuye por igual en moléculas apolares, dando lugar a dipolos temporales que pueden inducir en los

enlaces cercanos no polarizados la formación de dipolos transitorios, de manera que se produce una sincronización de los dos enlaces polarizándose. Esta fuerza intermolecular atractiva es la única que se puede dar a grandes distancias entre átomos neutros y es la principal fuerza atractiva entre moléculas no polares. Este tipo de fuerzas son las implicadas en la formación de los agregados de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Las fuerzas de vdW tienen gran relevancia en ámbitos como la bioquímica estructural (plegamiento de proteínas, estructura de las cadenas de ADN), nanotecnología (fabricación y estabilidad de nanoestructuras), ciencia de superficies (procesos de catálisis heterogénea donde se implica la interacción de láminas metálicas con moléculas gaseosas) o en aplicaciones más directas, tales como la química supramolecular, en la que las moléculas se unen dando origen a diversas geometrías moleculares con las consecuentes propiedades fisicoquímicas derivadas de ellas, o el estudio de la materia condensada.

Los agregados de van der Waals (vdW) o *clusters*, así como los procesos químicos en los que están implicados, han sido estudiados desde hace décadas [2]. Sin embargo, se debe hacer una distinción entre los procesos de disociación del complejo de vdW, donde está implicada directamente la formación y ruptura de enlaces de vdW en el complejo, y la dinámica de disociación molecular de un enlace covalente correspondiente a una o varias de las moléculas que forman el complejo de vdW, donde se estudia la propia dinámica de ruptura de las moléculas que forman parte de los *clusters*. En este último caso, el énfasis se realiza fundamentalmente en los efectos que pueda tener el encapsulamiento o solvatación de una molécula dentro del *cluster* con respecto a la propia molécula aislada. Es en esta categoría donde se enmarca el presente trabajo [3-6].

Los primeros estudios espectroscópicos de los productos de reacción procedentes de agregados de vdW fueron realizados en la década de 1980 por Soep y colaboradores [7,8] y Wittig y colaboradores [9-11]. El grupo de Soep centró sus estudios en series de reacciones de agregados en estados excitados del tipo  $\text{HgX}_2^* \rightarrow \text{HgX}^* + \text{X}$ , siendo  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{H}$ , donde midieron las distribuciones vibro-rotacionales de los productos por espectroscopía de fluorescencia de los productos excitados electrónicamente  $\text{HgX}^*$ . Wittig y colaboradores estudiaron complejos del tipo  $\text{CO}_2\text{-HX}$ , con  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ , midiendo las distribuciones de energía interna de los productos  $\text{OH}$  y  $\text{CO}$  mediante fluorescencia inducida por láser (LIF, del inglés, *Laser Induced Fluorescence*).

La fotoquímica de los agregados de vdW es especialmente atractiva ya que, en comparación con las moléculas aisladas, se abren nuevos canales de reacción en los mismos. En este sentido, se han estudiado dímeros de  $\text{OCS}$  [12,13] y  $\text{CS}_2$  [14] para generar  $\text{S}_2$ , complejos  $\text{O}_2\text{-O}_2$  para dar  $\text{O}_3+\text{O}$  [15], o complejos  $\text{O}_2\text{-N}_2$  para dar  $\text{NO}$  [16]. Este tipo de fotoquímica ha sido estudiada en los últimos 20 años especialmente en los



complejos de vdW tipo  $(\text{XI})_n$ , generándose átomos de I como uno de los fotoproductos [17-53]. Dentro de este grupo, se ha puesto especial interés en los complejos  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  [17-19,21-24,26-34,36,39,41-44,46,49,50,52,53] y más concretamente en su variante más sencilla, el  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  [17-19,21,22,24,26-28,30-32,34,36,39,41-43,46,49,52,53], debido en parte al vasto estudio disponible sobre la fotodisociación de la molécula aislada.

En el estudio de *clusters* de  $\text{CH}_3\text{I}$  a lo largo del tiempo, sin duda la técnica más utilizada ha sido la espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOFMS, del inglés *Time-Of-Flight Mass Spectrometry*) [17,21-24,26,32,34,39,41-43,46,52], ya que en algunas configuraciones permite estudiar la fotodisociación de agregados de tamaños específicos, identificando las pautas de fragmentación de cada tamaño en el correspondiente espectro de masas. Se han aplicado también otras técnicas para estudiar aspectos como los cambios sufridos en la espectroscopía del  $\text{CH}_3\text{I}$  debido a la formación de agregados (absorción UV [18,19]), las condiciones de formación de los diferentes tamaños de los agregados (por absorción IR [36,49], o espectroscopía CRDS, del inglés, *Cavity Ring-Down Spectroscopy*, [50,53]) o la dinámica de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en los *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  para diferentes valores de  $n$  (por LIF [28,29], absorción Raman [26] o CRDS [49]). Se han realizado, así mismo, experimentos de fotodisociación de iones  $(\text{CH}_3\text{I})_n^+$  generados por impacto electrónico [17,27]; sin embargo, en este caso no hubo evidencias de la ruptura del enlace C-I, observándose por el contrario la disociación de los complejos de vdW.

Donaldson *et al.* [18,19] estudiaron los efectos de la formación de agregados de vdW en la absorción UV a la banda *A* y a la banda *B* (esta última constituida por estados de Rydberg cuya absorción comienza a 201.2 nm). Los resultados más relevantes en la banda *A* indicaron un desplazamiento hacia el “azul” del máximo de absorción de la banda de valencia de alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$ , cuando estaban presentes sólo monómero y dímeros, y de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , cuando ocurría la formación de *clusters* superiores en la muestra; en segundo lugar, se observó un cambio en el perfil de la absorción de dicha banda, volviéndose asimétrica y algo más estrecha con la formación de agregados. Según estos autores, el primero de los resultados (desplazamiento hacia el “azul” de la banda de absorción) refleja una estabilización con la dimerización del estado fundamental respecto a los estados excitados de la banda *A*, debido a la “solvatación” de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  por otra, quedando la molécula de dímero estabilizada mediante interacciones de tipo dipolo-dipolo en el estado fundamental. Como ya se vio en la Sección 3.1, la transición a la banda *A* implica la excitación de un electrón localizado en el átomo de yodo a un orbital antienlazante, y se espera, por tanto, una reducción en el momento dipolar del  $\text{CH}_3\text{I}$ . Así, el dímero en el estado excitado de valencia presenta una estabilización menos acusada que en el estado fundamental. Respecto al segundo de los resultados (asimetría de la banda *A*), estos autores la explicaron como un posible cambio en la contribución relativa de cada

uno de los componentes de la banda *A* (estados <sup>3</sup>Q<sub>1</sub>, <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> y <sup>1</sup>Q<sub>1</sub>) a la absorción total a medida que aumenta el orden de los agregados en la muestra.

Vaida y colaboradores [39] midieron la sección eficaz de absorción del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* dependiente de la temperatura con la formación de dímeros en la muestra, cuya proporción en dicha muestra depende de la presión. A partir de estas medidas se obtuvieron las entropías y entalpías de dimerización para (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en el intervalo de temperaturas de 200 K a 298 K, encontrándose  $\Delta H_{\text{dímero}} = -993 \pm 127 \text{ cm}^{-1}$ .

Los espectros de absorción IR de agregados (CH<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> aislados en matrices obtenidos por Momose *et al.* [36] e Ito *et al.* [49] llevaron a la observación de bandas pertenecientes a monómeros y a dímeros que se asignaron en función de la presión de Ar como gas portador en el haz molecular. En la Ref. [49] se complementaron los resultados experimentales con cálculos *ab initio*, encontrándose dos posible isómeros estables para el dímero. Posteriormente Ito *et al.* [50] estudiaron la distribución del tamaño de los *clusters* en función de las condiciones experimentales. Estos autores midieron el espectro IR de *clusters* de CH<sub>3</sub>I producidos en un haz supersónico en la región de la tensión de enlace C-I mediante CRDS, y pudieron asignar picos de absorción a la presencia desde trímeros hasta pentámeros de CH<sub>3</sub>I, basándose en los resultados obtenidos previamente en la Ref. [49]. Nuevamente estos resultados fueron complementados con cálculos *ab initio* para los trímeros y los tetrámeros, encontrándose sólo un isómero estable para el trímero y dos para el tetrámero.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la formación de agregados abre nuevos canales de fotodisociación que no están presentes en la molécula aislada. La fotodisociación del CH<sub>3</sub>I en la banda *A* conduce a la formación de CH<sub>3</sub> y átomos de yodo en los estados <sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> y <sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>. Sin embargo, han sido varios los autores que han observado la formación de I<sub>2</sub><sup>+</sup> y I<sub>2</sub> como productos de la fotodisociación de *clusters* de CH<sub>3</sub>I. Los primeros en hacer esta observación fueron Sapers *et al.* [20], que tras irradiar una muestra de agregados de CH<sub>3</sub>I con un pulso láser a 248 nm observaron la formación de I<sub>2</sub><sup>+</sup>. Tras esta primera observación, muchos autores han intentado analizar el mecanismo de reacción por el cual la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> produce I<sub>2</sub><sup>+</sup> [17,24,39,41,42] y I<sub>2</sub> [26,28-30,49]. Tanaka *et al.* [44] observaron la formación de iones I<sup>+</sup> con elevada energía traslacional, lo cual constituía un nuevo canal adicional de reacción en los *clusters*. Syage y Steadman [25] observaron también la presencia de I<sub>2</sub><sup>+</sup> en el espectro de masas tomado de un haz frío de CH<sub>3</sub>I con pulsos láser de picosegundos a 266 nm. Estos autores realizaron medidas resueltas en tiempo (primeras medidas con resolución temporal realizadas en (CH<sub>3</sub>I)<sub>n</sub>), y propusieron un mecanismo de reacción de fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> en el que se producía la pérdida secuencial de radicales CH<sub>3</sub> en los *clusters* con la consiguiente recombinación de los co-fragmentos I en I<sub>2</sub>. Los fragmentos I<sub>2</sub> se formaban en un tiempo

inferior a 10 ps (resolución mínima del equipo). La pérdida de, por ejemplo, más de 5 grupos  $\text{CH}_3$ , como sería el caso de agregados para  $n \geq 8$ , ocurría en un tiempo inferior a los 25 ps. En escalas temporales más cortas, Zhong *et al.* [40,41] y Poth *et al.* [42] observaron igualmente la formación de  $\text{I}_2^+$ . En ambos casos se aplicó la técnica de TOFMS junto con experimentos de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos, donde la longitud de onda de fotodisociación estaba centrada a 277 nm [40,41] o 270 nm [42]. Ya que los experimentos descritos en las Referencias [40,41,42] tienen una relación estrecha con el tipo de experimentos realizados en este trabajo de Tesis Doctoral, serán descritos en detalle más adelante.

En cuanto a la formación de  $\text{I}_2$ , éste fue observado primeramente por Fan *et al.* [28-30] en la fotodisociación de dímeros de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 248 nm y 193 nm, detectando la molécula de halógeno por LIF. En estos experimentos, se observó que el  $\text{I}_2$  aparecía como producto de la fotodisociación en su estado electrónico fundamental y con una energía interna muy baja. Allí se propuso un mecanismo de reacción a través de estados electrónicos excitados del dímero, que explicaba los resultados obtenidos. Los estudios de Wang *et al.* [26], donde midieron la emisión Raman de  $\text{CH}_3\text{I}$  expandido puro y con He en haces supersónicos, llevo a la observación del espectro Raman de  $\text{I}_2$ , con una temperatura vibracional muy caliente ( $\approx 1000$  K), procedente de la fotodisociación de los agregados de vdW. El perfil de la excitación de la emisión Raman resonante vibracional del  $\text{I}_2$  reveló que las bandas de absorción para los *clusters* son más anchas que las respectivas del monómero. Ito *et al.* [49] observaron también la formación de  $\text{I}_2$  como producto de la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  en la banda A en la región de 245 nm y 275 nm, mediante CRDS. Estos autores observaron además un desplazamiento de  $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$  hacia el “azul” del máximo de absorción de la banda A, como ya viera Donaldson *et al.* [18].

Vidma *et al.* [52] emplearon la técnica TOFMS en haces moleculares efusivos y supersónicos y la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones, combinadas con pulsos láser de nanosegundos, para estudiar la fotofragmentación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  a 248 nm y a otras longitudes de onda cercanas a ésta. En este estudio se observaron las especies  $\text{I}_2^+$  y  $\text{I}^+$  en el espectro de masas. Los iones  $\text{I}^+$  que aparecen con elevada energía traslacional y con anisotropía paralela, fueron atribuidos a la fotodisociación de  $\text{I}_2^+$ , excitado vibracionalmente, desde el estado  $\text{I}_2^+(^2\Pi_{2/3,g})$ . La comparación de estos resultados con los obtenidos para  $\text{I}^+$  resultante de la fotodisociación directa de  $\text{I}_2$  neutro, llevaron a estos autores a la conclusión de que la fotodisociación del ión  $(\text{CH}_3\text{I})_2^+$  parece ser el mecanismo más plausible para la formación de  $\text{I}_2^+(^2\Pi_{2/3,g})$ , en lugar de la fotodisociación directa del  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  neutro para dar  $\text{I}_2$  y su posterior ionización.

La aparición de fragmentos  $\text{I}_2/\text{I}_2^+$  es sin duda la señal más propiamente atribuible a los dímeros o agregados superiores de  $\text{CH}_3\text{I}$ , y por esta razón ha acaparado gran parte de la

atención durante los últimos años. Sin embargo, es también de interés la obtención de información acerca de los productos “habituales” de la fotodisociación en la banda *A*; es decir, el radical  $\text{CH}_3$  y el átomo de  $\text{I}$ , un proceso que se ve modificado (notablemente, como veremos) en los agregados por la presencia cercana de otras moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$ .

En la década de 1980, Loo *et al.* [21] y Penn *et al.* [22] observaron un ensanchamiento en la distribución de tiempo de vuelo del  $\text{I}^+$  obtenido en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  a 266 nm bajo condiciones de formación de agregados. Mientras que la fotodisociación del monómero es fuertemente anisotrópica y la distribución de velocidades del  $\text{I}$  aparece con un máximo a energías cinéticas altas, la distribución de energías cinéticas para los productos de los *clusters* eran anchas, tenían el máximo en la componente de “cero” velocidad y no mostraban anisotropía.

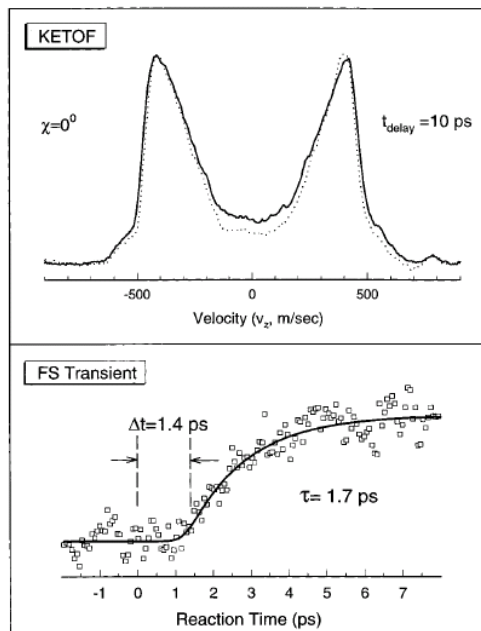
El estudio del átomo de  $\text{I}$  saliente en la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  fue continuado por Syage [33,38] mediante el estudio de las distribuciones de velocidad para  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  para un pulso láser de fotodisociación de 266 nm ó 304 nm en el rango de los nanosegundos con detección resonante de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  a 304.7 nm y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  a 304.0 nm, tanto para  $\text{CH}_3\text{I}$  como para  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  ( $n=2,3$ ). A diferencia de las medidas realizadas en el monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ , donde las distribuciones de velocidades medidas para los átomos de yodo eran estrechas y concentradas a energías cinéticas altas, y las distribuciones angulares muy anisotrópicas, para  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  ( $n=2,3$ ) se encontraron distribuciones de velocidades con dos componentes (bimodalidad en las distribuciones) que respondían a distribuciones de Maxwell-Boltzmann. Este autor observó además una relación entre la energía traslacional de los átomos de yodo procedentes de la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  ( $n=2,3$ ) y la anisotropía de éstos, estableciéndose un aumento de ésta con la energía traslacional del fotofragmento. Otro de los observables encontrados por Syage fue un cambio en el *ratio* ( $I/I^*$ ), incrementándose éste considerablemente para  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  ( $n=2,3$ ) con respecto a la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$ , a medida que aumentaba el orden de los agregados ( $n$ ). Por último, se observaron en el espectro de masas por tiempo de vuelo átomos de yodo cuyo origen eran moléculas de  $\text{I}_2$  que se formaban en la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  ( $n=2,3$ ). Con estos resultados se propuso un mecanismo de reacción según el cual el  $\text{I}$  saliente del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  (o del  $(\text{CH}_3\text{I})_3$ ) lo hace a través de colisiones, las cuales relajan sustancialmente tanto la energía cinética como la anisotropía. La primera de las evidencias experimentales encontradas, refleja la correlación entre la anisotropía y la pérdida de energía por colisiones debida al número de colisiones que experimenta el átomo de  $\text{I}$  antes de ser expulsado; esto es, cuanto mayor sea el número de colisiones que experimente (mayor tiempo de  $\text{I}$  en el complejo), mayor será la pérdida de energía y, por tanto, de anisotropía. El cambio en el *ratio* ( $I/I^*$ ) fue explicado en términos de una variación en el carácter adiabático de la disociación; es decir, el “encapsulamiento” que sufre el  $\text{I}$  saliente al estar en el *cluster* con respecto al monómero puede aumentar la

adiabaticidad en la intersección cónica, aumentando así la producción de  $I(^2P_{3/2})$ . Se propuso también como motivo de la variación del *ratio* la posibilidad de que, al poseer el  $I^*(^2P_{1/2})$  menos energía traslacional, ésta no sea suficiente para abandonar el complejo. También se ha apuntado [33,38,41] que los cambios en el *ratio* ( $I/I^*$ ) pueden ser debidos a una relajación de  $I^*(^2P_{1/2})$  a  $I(^2P_{3/2})$  por colisiones.

Tanaka *et al.* [44] estudiaron la fotodisociación de  $(CH_3I)_n$  a 266 nm utilizando un único pulso láser de nanosegundos que actúa como bombeo y sonda. En este caso, se midieron imágenes de iones (en la era previa al desarrollo de la cartografía de velocidades) de  $CH_3^+$  y  $I^+$ . Tanaka *et al.* observaron que al pasar de una muestra de monómero a una muestra que contenía también agregados, las distribuciones de velocidad de los fragmentos  $CH_3^+$  procedentes de la disociación no mostraban cambios. En cambio, las distribuciones de velocidad del fragmento I mostraban grandes cambios, sustituyéndose la estructura correspondiente a los canales de ruptura conocidos de  $CH_3I$  por una distribución mucho más ancha, que simulaban con tres componentes, y cuya dependencia angular dependía de la energía cinética (prácticamente isótropa para la componente de baja energía cinética, y de marcado carácter paralelo para las regiones de mayor energía cinética). Tanaka *et al.* propusieron un mecanismo de reacción en el cual la formación de  $CH_3$  y las componentes de baja energía cinética de I, estaban relacionadas con la ruptura del dímero, de tal modo que en una primera etapa se producía el  $CH_3$ , siendo este proceso similar al observado en el monómero y por lo tanto sin consecuencias energéticas para el  $CH_3$ , y en una segunda etapa, el átomo de I quedaba “encapsulado” en el complejo  $[CH_3I \cdots I]^\ddagger$  perdiendo su energía traslacional por colisiones *intracluster* y saliendo por tanto del complejo con baja energía traslacional y prácticamente isotrópico. Para describir las componentes fuertemente anisotrópicas y de alta energía cinética del I, sugirieron que estaban relacionadas con la ruptura de clusters  $(CH_3I)_n$  superiores, involucrando la formación de moléculas  $I_2$  y posterior disociación de éstas.

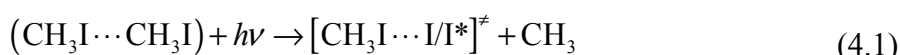
Los primeros experimentos, sobre la fotodisociación del dímero  $(CH_3I)_2$  con resolución temporal en la escala de los femtosegundos fueron realizados por Zewail y colaboradores [40,41] utilizando la técnica conocida como KETOF (del inglés, *Kinetic Energy Time-Of-Flight*). En estos experimentos se estudió la fotodisociación de  $(CH_3I)_2$  a 277 nm con detección resonante del átomo de I centrando el láser de sonda a 304 nm, no pudiéndose distinguir entre los estados  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ , puesto que, aunque con el ancho de banda del láser de sonda es posible ionizar ambos yodos, la resolución experimental no permitió su distinción en los perfiles de tiempo de vuelo. En los resultados obtenidos se observó únicamente una componente en la distribución a energías cinéticas bajas para el I procedente de  $(CH_3I)_2$ , la cual mostró un transitorio retrasado en 1.4 ps con respecto al tiempo cero con una constante de tiempo correspondiente a un ajuste a una función de crecimiento exponencial de 1.7 ps. En la Figura 4.1 se muestra el perfil de tiempo de vuelo

observado por Zewail y colaboradores para el fragmento I procedente tanto de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I (línea punteada del panel superior) como de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, (línea sólida del panel superior), así como el transitorio obtenido de la componente procedente del (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en estos perfiles de velocidades (panel inferior).



**Figura 4.1.** (arriba) Perfiles de tiempo de vuelo de I procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I (línea punteada) y de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> (línea sólida) en la banda A a 277 nm. (abajo) Transitorio de la componente del I en el perfil de tiempo de vuelo que sólo procede de la disociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. Figura tomada de la Ref. [41].

El mecanismo de reacción propuesto en las Refs. [40,41] fue el siguiente:

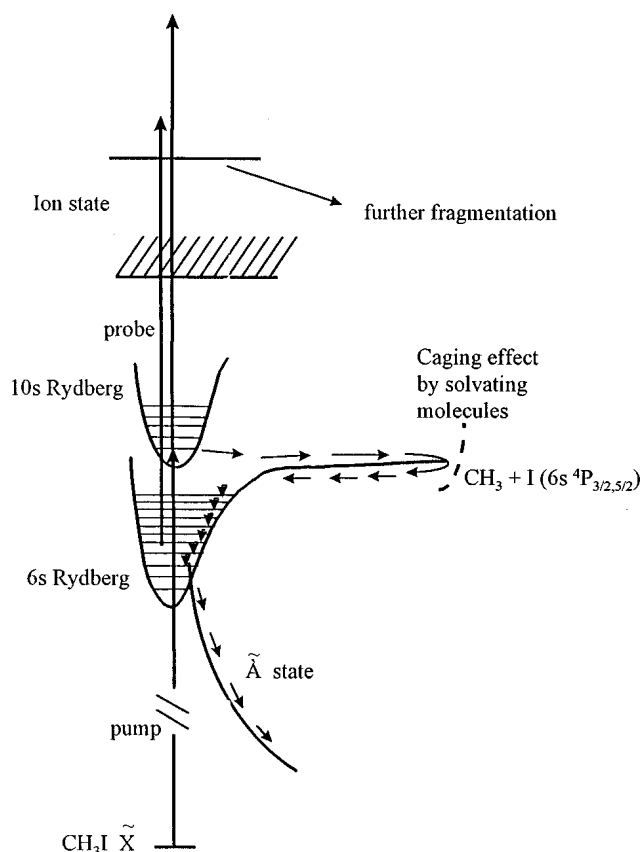


Según este mecanismo, en una primera etapa una de las moléculas de CH<sub>3</sub>I del dímero disocia después de ser excitada electrónicamente a la banda A y el fragmento CH<sub>3</sub> se separa del resto del dímero dejando un complejo  $[\text{CH}_3\text{I}\cdots\text{I/I}^*]^\ddagger$  en el que el átomo de yodo se forma en los dos estados espín-órbita con una cierta energía traslacional. Dependiendo de la energía traslacional de estos átomos de I, el complejo resultante  $[\text{CH}_3\text{I}\cdots\text{I/I}^*]^\ddagger$  puede quedar atrapado en un pozo de potencial de vdW en la región del estado de transición. Según el mecanismo propuesto, en una segunda etapa se produce un intercambio de energía entre el CH<sub>3</sub>I y los átomos de I por medio de colisiones inelásticas hasta que finalmente el complejo se descompone en CH<sub>3</sub>I y I. La monitorización de los átomos de I procedentes de la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> corresponde al comportamiento temporal del complejo de transición  $[\text{CH}_3\text{I}\cdots\text{I/I}^*]^\ddagger$ . Zewail y colaboradores asignaron a la

primera etapa del proceso un tiempo de 125 fs, por comparación con los resultados obtenidos con anterioridad en el monómero. El tiempo de 1.4 ps de retraso en el transitorio de los átomos de I procedentes de fragmentación del dímero, fue atribuido al tiempo que permanece el complejo  $[\text{CH}_3\text{I}\cdots\text{I}/\text{I}^*]^{\ddagger}$  dentro del pozo de potencial colisionando inelásticamente. Finalmente, el tiempo de 1.7 ps observado en la subida del transitorio corresponde al tiempo de vida del complejo vibracionalmente excitado por colisiones.

Posteriormente, Castleman y colaboradores [42] realizaron también estudios en tiempo real de la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  combinando pulsos láser de femtosegundos con TOFMS en modo reflectrón con pulsos láser de bombeo de 270 nm y pulsos láser de sonda de 405 nm (ionización no resonante). En este caso, se midió el comportamiento temporal de varios picos en el espectro de masas correspondientes a las especies  $\text{CH}_3\text{I}^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{I}^+$ ,  $(\text{CH}_3\text{I})\text{I}^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{I})^+$ ,  $(\text{CH}_3\text{I})_2\text{I}_2^+$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{I})_2^+$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_2^+$ . Todas estas especies iónicas exhibieron el mismo comportamiento temporal consistente en una primera subida rápida seguida de una caída en intensidad y una segunda subida más lenta que se mantiene a tiempos largos en forma de meseta. Las constantes de tiempo obtenidas de los ajustes realizados a los transitorios medidos son del mismo orden para todas las especies iónicas: entre 250 fs y 300 fs para las rápidas y en torno a 1 ps para las lentas, reflejando, por tanto, todas ellas el comportamiento común del ión de la molécula padre,  $(\text{CH}_3\text{I})_n^+$ .

Los resultados de la Ref. [42] fueron explicados en términos de efectos de solvatación de las moléculas del *cluster* sobre el cromóforo, siguiendo un mecanismo que implica el estado de Rydberg 10s del  $\text{CH}_3\text{I}$ , accesible por absorción de dos fotones de 270 nm, y otros estados electrónicos excitados del  $\text{CH}_3\text{I}$ . Así, inicialmente una molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  es excitada por absorción de dos fotones de 270 nm al estado de Rydberg 10s en el seno del *cluster*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$ , lo cual origina la primera región de los transitorios medidos (componentes rápidas). Estas constantes de tiempo fueron superiores a las medidas en el monómero  $\text{CH}_3\text{I}^+$  en  $\approx 50$  fs debido a la estabilización que sufre el estado fundamental del  $\text{CH}_3\text{I}$  con la formación del *cluster*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$ , observado con anterioridad en la Ref. [18]. Tras la caída de intensidad que experimenta la señal después de la primera subida rápida, la intensidad aumenta de nuevo para estabilizarse en torno a 3 ps. Esta recuperación se asignó a la recombinación de átomos de yodo excitados que quedan encapsulados en el *cluster* y que forman por tanto moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  de menor energía, y solvatadas por el resto de moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  en el *cluster* y, por tanto, en estados de Rydberg inferiores, como por ejemplo el 6s. Finalmente, más moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  pueden ser disociadas, previa relajación vibracional a través de la banda A. La ionización desde el estado de Rydberg 6s puede producir un incremento de la señal, hasta que se produce la relajación vibracional del  $\text{CH}_3\text{I}$ . La Figura 4.2 muestra de forma esquemática el mecanismo de reacción propuesto en la Ref. [42].



**Figura 4.2.** Diagrama esquemático tomado de la Ref. [42] que representa el mecanismo propuesto para la fragmentación de los clusters  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  consistente con los resultados observados. Después de la excitación de una molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  dentro del cluster  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  al estado 10s de Rydberg, se produce un proceso de ionización disociativa donde los fragmentos formados pueden llegar a recombinarse para dar  $\text{CH}_3\text{I}$  de menor energía en un estado de Rydberg inferior, el 6s. Mediante relajación vibracional desde el estado 6s, los productos se disocian a través de la banda A.

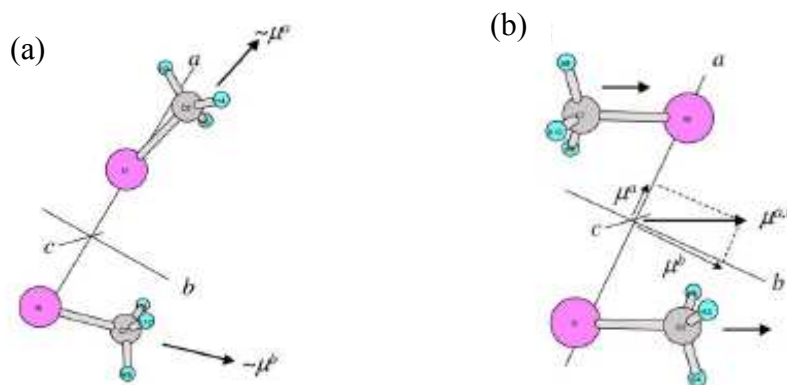
Hasta el momento, no se han realizado cálculos dinámicos de procesos de disociación para el dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , ni para *clusters* superiores. Sin embargo, sí se han realizado cálculos *ab initio* de estructura electrónica del estado fundamental del dímero y del ión, que serán descritos a continuación. Ito *et al.* [47] realizaron cálculos *ab initio* a nivel MP2 usando funciones de base D95++(d,p) propuestas por Duning [55] para el cálculo de las geometrías de los dímeros y las energías, determinando por tanto los confórmeros más estables. Los cálculos realizados a nivel MP4 (SDTQ) sirvieron para obtener las energías para dichos confórmeros. Considerando el átomo de I en la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  como la “cabeza” y el  $\text{CH}_3$  como la “cola”, estos autores encontraron un isómero en configuración cabeza-cola o *HT* (del inglés, *Head-to-Tail*), cuya energía de dimerización calculada es  $-636 \text{ cm}^{-1}$  ( $-0.08 \text{ eV}$ ) y un isómero en configuración cabeza-cabeza o *HH* (del inglés, *Head-to-Head*), con energía de dimerización de  $-451 \text{ cm}^{-1}$  ( $-0.06 \text{ eV}$ ). Además de las energías de enlace, en la Ref. [49] se aportan datos sobre la



estructura, así como las frecuencias vibracionales, simulación del espectro de absorción IR y las intensidades de las correspondientes bandas para el dímero de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Del mismo modo, estos autores llevaron a cabo cálculos *ab initio* para  $(\text{CH}_3\text{I})_3$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_4$  [50], obteniendo en este caso un isómero estable para el trímero y dos para el tetrámero.

Más tarde, Bogdanchikov *et al.* [51] realizaron cálculos *ab initio* a nivel MP2 utilizando funciones de base aug-cc-pVTZ [56] para los átomos de carbono e hidrógeno y la base SDB-aug-cc-pVTZ para el átomo de yodo [57]. Las energías de dimerización fueron calculadas a nivel MP4(SDQYC)/MP2. Nuevamente, para los dos isómeros encontrados, el más estable fue aquel en configuración *HT*, con una energía de dimerización de  $-778 \text{ cm}^{-1}$  ( $-0.10 \text{ eV}$ ), mientras que la energía de dimerización de la configuración *HH* resultó ser de  $-699 \text{ cm}^{-1}$  ( $-0.09 \text{ eV}$ ). Estos autores calcularon los potenciales de ionización adiabáticos y vertical ( $PI_{ad}$  y  $PI_{ver}$ , respectivamente), siendo  $PI_{ad}$ , 9.42 eV y 8.44 eV para los conformeros *HT* y *HH*, respectivamente, y  $PI_{ver}$ , 9.74 eV y 9.514 eV para los conformeros *HT* y *HH*, respectivamente.

Ito *et al.* [53], en vista de nuevos resultados experimentales obtenidos en el espectro IR en la región del enlace C—H obtenido mediante CRDS, donde se detectaron dos nuevas bandas de absorción pertenecientes al  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , con respecto a experimentos previos de estos mismos autores [47], realizaron nuevos cálculos donde implementaron la descomposición de las bandas y las simulaciones del contorno de éstas para intentar asignarlas. La Figura 4.3 muestra las dos estructuras estabilizadas. Estas constantes así calculadas fueron utilizadas para simular el contorno rotacional. Inicialmente, estas nuevas bandas fueron asignadas únicamente al isómero *HT*, para las cuales se supuso que estaban solapando con las bandas del monómero en la matriz de Ar en la Ref. [47]. Para confirmar esta asignación, el contorno rotacional de las bandas del dímero fueron simuladas utilizando constantes rotacionales teóricas. Este procedimiento depende en gran medida de la precisión de dichas constantes, y por tanto se calcularon tras la optimización de la geometría de los dos isómeros (*HH* y *HT*) al nivel MP2/aug-cc-pVTZ.



**Figura 4.3.** Figura tomada de la Ref. [53] donde se muestran las estructuras optimizadas para los dos isómeros de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  a nivel MP2/aug-cc-pVTZ. (a) Isómero *HH* e (b) isómero *HT*.

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha estudiado la fotofragmentación de *clusters* de  $\text{CH}_3\text{I}$  mediante TOFMS en tiempo real a varias longitudes de onda, así como la dinámica de fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda *A* a 267.3 nm por medio de cartografía de velocidades con imágenes de iones combinada con un esquema de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos.

Este Capítulo se organiza de la siguiente forma:

- ◆ En una primera Sección se estudia la fotofragmentación de *clusters* mediante espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional en experimentos de bombeo y sonda con pulsos láser de femtosegundos, donde se aplica un pulso láser de bombeo centrado a 267.3 nm y pulsos láser de sonda centrados a 802 nm (ionización multifotónica) y 333.5 nm (ionización multifotónica resonante de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  y no resonante respecto del resto de especies iónicas observadas en el espectro de masas).
- ◆ En la segunda Sección se muestran los resultados de la aplicación de la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones en combinación con pulsos láser de femtosegundos para el estudio de la dinámica de fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda *A*. En un primer Apartado se muestran los resultados referentes a la detección resonante de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el estado vibracional fundamental y con excitación vibracional en el modo *paraguas* y en un segundo Apartado se muestran los resultados de la detección resonante de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ .
- ◆ El Capítulo se cierra con una discusión conjunta de todos los resultados mostrados en las diferentes Secciones junto con las conclusiones más importantes.

Parte de los experimentos de este Capítulo 4 se presentan en la Ref. [58].

## 4.2. Experimentos de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional

En este Apartado se presentan los resultados obtenidos sobre la fotofragmentación de *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  a 267.3 nm con detección por ionización multifotónica no resonante con ninguna de las masas detectadas a 802 nm y a 333.5 nm, longitud de onda resonante con el fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  mediante REMPI (2+1) a través de la transición  $3p_z$  ( $^2A_2'' \leftarrow ^2A_2''$ ), empleando espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional. Estos experimentos son similares a los realizados por Poth *et al.* [42], que estudiaron la fotodisociación de los *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  con pulsos láser de femtosegundos de bombeo centrados a 270 nm y pulsos láser de sonda de 405 nm, en combinación con espectrometría de masas por tiempo de vuelo tipo reflectrón (RETOF-MS, del inglés, *Reflectron Time-Of-Flight Mass Spectrometry*), siendo la detección por ionización multifotónica no resonante.

Como se hizo en el Apartado 3.3.1 del Capítulo 3 de este trabajo, en la técnica de espectrometría de masas por tiempo de vuelo convencional en combinación con pulsos láser de femtosegundos de bombeo y sonda, se integran los picos correspondientes a la diferentes masas en el espectro de masas de tiempo de vuelo registrado en el osciloscopio digital (o instrumento similar de medida) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Posteriormente, se lleva a cabo un análisis cinético detallado de los transitorios medidos para cada ión, pudiéndose extrae información dinámica sobre el o los procesos de fragmentación que se estudian.

### 4.2.1. Detalles experimentales

Los experimentos se han realizado expandiendo  $\text{CH}_3\text{I}$  (Aldrich, pureza 99.5%) desde un burbujeador de vidrio a  $-10^\circ\text{C}$  (baño de hielo/sal) con Ar hasta la presión final de 3.5 bar, a través de la válvula piezoeléctrica con pulsos de 50  $\mu\text{s}$  de tiempo de apertura y 1 kHz de frecuencia de repetición. El retraso entre el pulso de gas y el pulso láser de bombeo se fija de modo que se produce la interacción en la zona más fría del haz molecular (zona más tardía, en la parte temporal central del pulso de gas), asegurando así la formación de agregados de vdW o *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  en el seno del haz molecular. Seleccionando el retraso entre el pulso de gas y los pulsos láser y utilizando Ar como gas portador se puede seleccionar trabajar en condiciones de expansión en las que sólo existen monómeros (cuando la interacción entre las moléculas del haz molecular y el pulso láser de bombeo se produce al principio del pulso de gas, que corresponde a la zona más caliente de la expansión) o en condiciones de expansión de formación de *clusters* (en la

zona más retrasada del pulso de gas y, por tanto, más fría de la expansión). En las condiciones experimentales de formación de *clusters*, el orden de agregados más alto observado en el espectro de masas ha sido de  $n=5$ ; esto es,  $(\text{CH}_3\text{I})_5$ .

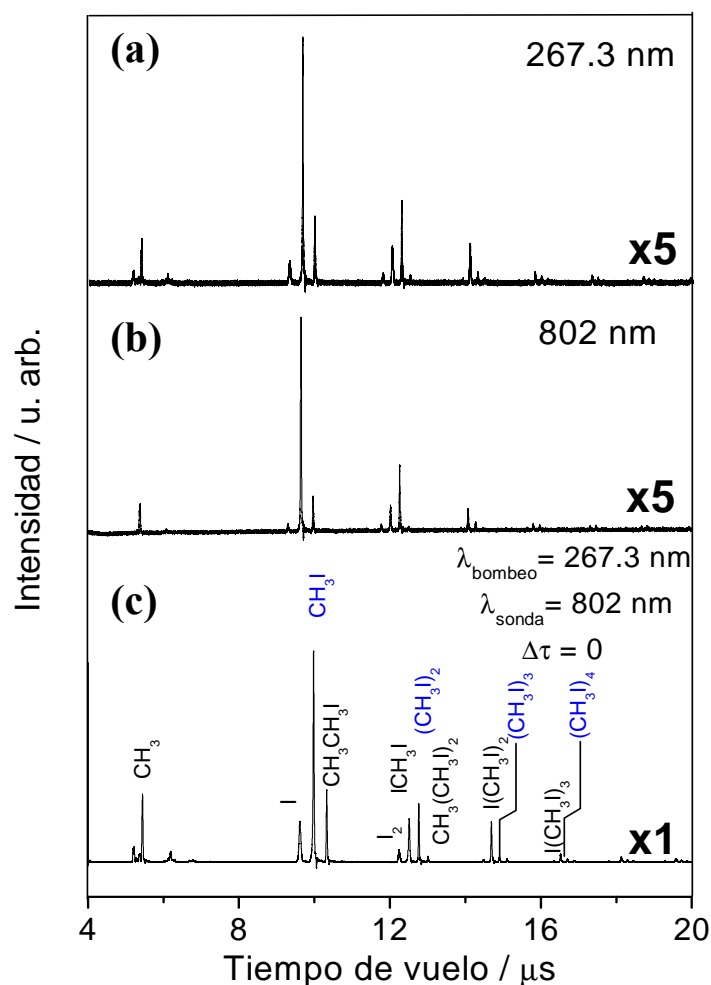
Los experimentos de fotodisociación de *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  se han realizado en la configuración de tiempo de vuelo libre (TOF, del inglés *Time-Of-Flight*) de 50 cm, descrita en el Capítulo 2 de este trabajo de Tesis Doctoral. En el sistema de extracción de iones se ha mantenido la relación  $V_{\text{extractora}}/V_{\text{repulsora}} = 0.79$  V ( $V_{\text{repulsora}} = 5200$  V).

El esquema óptico utilizado y la metodología de ajuste focal y espacial es la misma que aquellos descritos en el Capítulo 3, Apartado 3.2.1.1 de este trabajo.

Las energías de los pulsos láser de bombeo de 267.3 nm fueron  $<1$   $\mu\text{J}/\text{pulso}$  y de  $\approx 15$   $\mu\text{J}/\text{pulso}$  para  $\lambda_{\text{sonda}}=802$  nm y  $\approx 2$   $\mu\text{J}/\text{pulso}$  para  $\lambda_{\text{sonda}} = 333.5$  nm.

#### 4.2.2. Resultados para $\lambda_{\text{sonda}}=802$ nm

La Figura 4.4 muestra los espectros de masas por tiempo de vuelo obtenidos con  $\lambda_{\text{bombeo}}=267.3$  nm y  $\lambda_{\text{sonda}}=802$  nm para cada uno de los láseres de manera independiente, así como el espectro de masas correspondiente al proceso de bombeo y sonda para tiempo cero (solapamiento temporal entre los pulsos láser de bombeo y sonda). Como puede verse en la Figura, los patrones de fragmentación son muy similares para ambos pulso láser aunque no idénticos, tanto para ambos láseres por separado como para la resultante de bombeo y sonda. Los espectros muestran grupos de masas bien diferenciados en función del número de átomos de I que contienen y sus picos satélites difieren en el número de metilos. Las especies  $(\text{CH}_3\text{I})_n^+$  con  $n=1-4$  observadas en el espectro pueden proceder, en principio, de la ionización directa de *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  presentes en el haz molecular o de la fragmentación de especies más masivas, mientras que el resto de masas corresponden necesariamente a procesos de fragmentación iónica de los *clusters*. Nótese como para todas las masas del espectro de la Figura 4.4c, la señal obtenida por acción conjunta de ambos pulsos láser es aproximadamente cinco veces mayor que la señal suma de los medidos con cada pulso láser de manera independiente, indicando la presencia de un importante efecto bombeo y sonda.

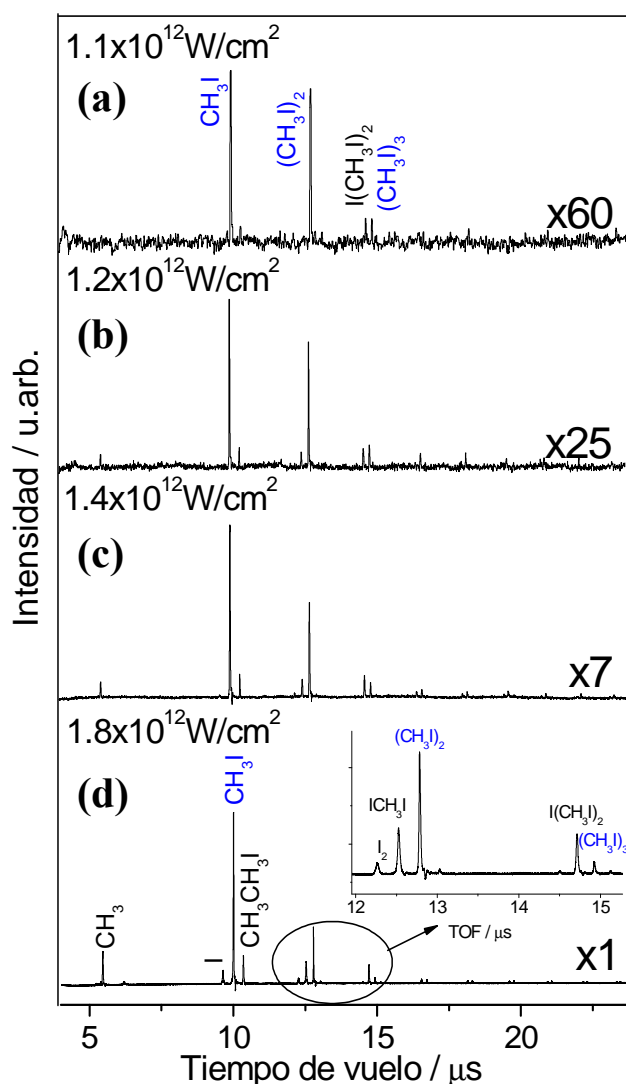


**Figura 4.4.** Espectros de tiempo de vuelo correspondientes a  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  obtenidos mediante absorción multifotónica con pulsos láser de femtosegundos de (a) 266 nm, <1 mJ/pulso, (b) 802 nm, 15 mJ/pulso, y (c) 266 nm + 802 nm, a tiempo cero entre los pulsos láser de bombeo y sonda.

Con el fin de comprobar las abundancias relativas de los distintos clusters  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  en el haz molecular y, en particular, la del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  frente a otros agregados de orden superior,  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  con  $n > 2$ , se tomaron espectros de masas en las condiciones de trabajo de formación de *clusters* tras ser irradiados con un pulso láser de 802 nm a distintas energías, en ningún caso superiores a 20  $\mu\text{J/pulso}$ , estimándose para esta energía una potencia en el foco del orden de  $\approx 10^{12} \text{ W/cm}^2$ .

La Figura 4.5 muestra una secuencia de espectros de masas tomados en función de la potencia del láser de 802 nm. Puede apreciarse como a la potencia más baja medida,  $1.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , aparecen de manera mayoritaria las especies  $\text{CH}_3\text{I}^+$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_2^+$ , con presencia mínima de  $\text{I}(\text{CH}_3\text{I})_2^+$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_3^+$ . En este rango de potencias del pulso láser en el IR, se asegura que las especies que aparecen de forma mayoritaria en el espectro de masas

proceden directamente de la ionización de las especies neutras que existen en el haz molecular, minimizando los procesos de fragmentación. Así, es posible asegurar que en las condiciones del haz molecular para la formación de *clusters* las especies neutras mayoritarias son  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . La medida sugiere así mismo que la proporción relativa de  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  se sitúa en torno al 50%, ya que los potenciales de ionización de cada especie son similares [51].



**Figura 4.5.** Espectros de masas por tiempo de vuelo correspondientes a  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  obtenidos mediante absorción multifotónica con pulsos láser de femtosegundos de 802 nm a (a)  $1.1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , (b)  $1.2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , (c)  $1.4 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$  y (d)  $1.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ .

Se han medido transitorios para las principales masas observadas en el espectro de la Figura 4.4c, monitorizando la intensidad de los picos del espectro de masas en función del tiempo de retraso entre el pulso láser de bombeo a 267.3 nm ( $<1 \mu\text{J/pulso}$ ) y el pulso láser de sonda a 802 nm ( $\sim 15 \mu\text{J/pulso}$ ), desde tiempos anteriores a tiempo cero hasta 60

ps. Los transitorios medidos, que se muestran en la Figura 4.6, tienen una forma muy similar para todas las masas: un primer pico rápido de unos 500 fs de anchura a media altura, que decae hasta un cierto valor, seguido por una meseta. En la región temporal de  $\approx 12$  ps la señal decae ligeramente hasta alcanzar un valor estable, el cual se mantiene hasta tiempos de retraso de alrededor de 60 ps. Los transitorios sólo se muestran hasta  $\approx 17$  ps, ya que a partir de este tiempo la intensidad de la señal se mantiene constante. Para estos transitorios se ha tomado como tiempo cero el máximo valor del transitorio del ión  $(\text{CH}_3\text{I})^+$ .

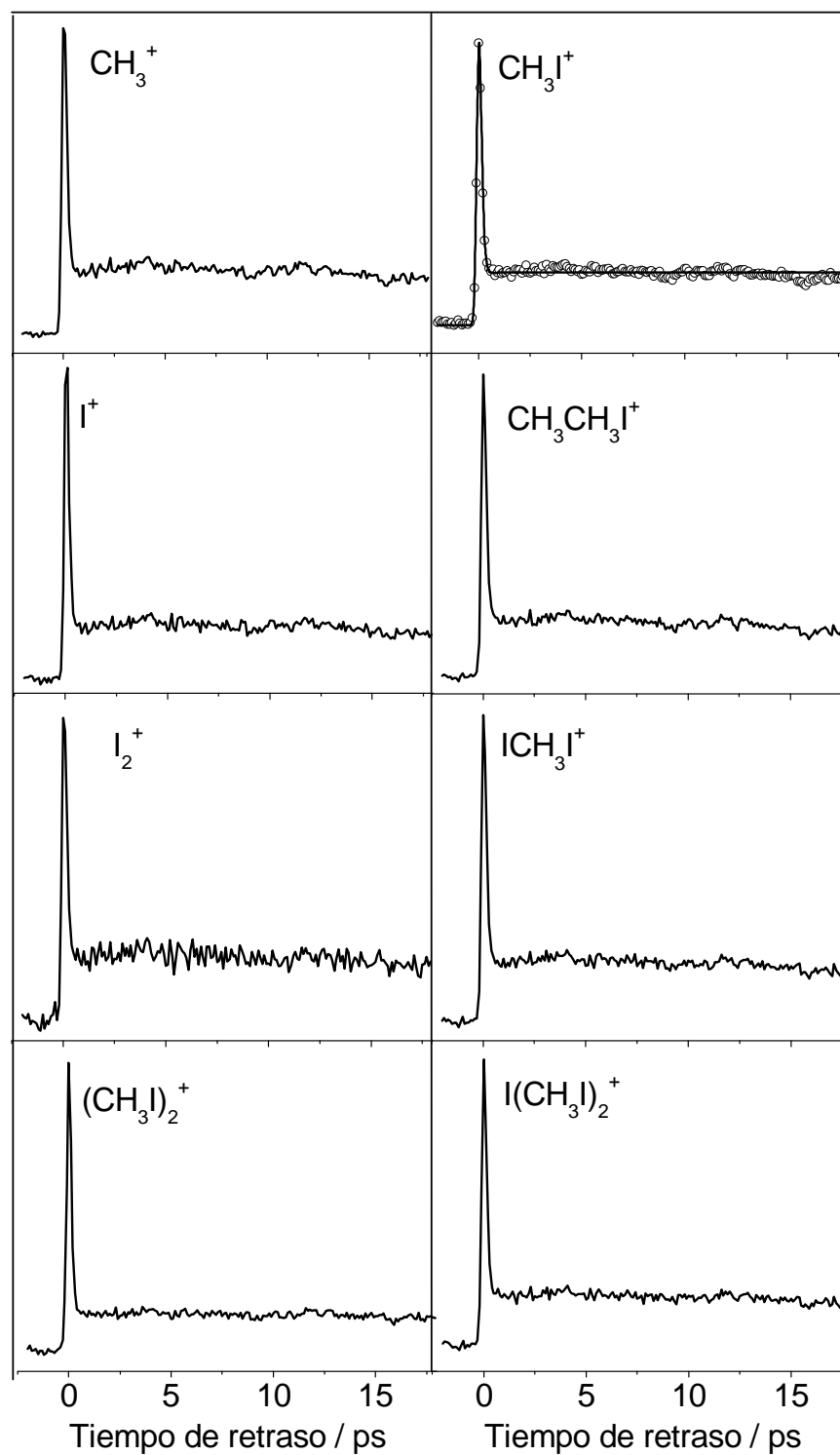
El ajuste de los transitorios se ha realizado empleando una función molecular convolucionada con una gaussiana que representa la correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda. La función molecular tiene la forma

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 \left[ S_f + (S_0 - S_f) / (1 + e^{-(t-t_0)/t_c}) \right] \quad (4.3)$$

donde  $\tau_1$  representa la constante de tiempo del primer proceso representado por una función exponencial decreciente y  $t_c$  es la constante de tiempo del segundo proceso representado por una función sigmoideal de Boltzmann, para la cual  $S_0$  y  $S_f$  son los valores inicial y final de la función sigmoideal y  $t_0$  es el tiempo a mitad de la subida.  $A_1$  y  $A_2$  son los coeficientes de cada proceso. A diferencia de Poth *et al.* en la Ref. [42], donde el segundo de los procesos fue ajustado a una exponencial creciente, en los transitorios mostrados en la Figura 4.6 no hay evidencia de que el segundo de los procesos pueda estar representado por una función exponencial creciente. De hecho, este segundo proceso, es un proceso rápido del cual sólo es distinguible la meseta asintótica de éste.

Como puede verse en la Figura 4.6 el comportamiento temporal de todas las masas es el mismo, encontrándose los mismos valores para las constantes de tiempo  $\tau_1$  y  $t_c$ . Para una función gaussiana de correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda de anchura  $\omega = 200 \pm 20$  fs, se han encontrado los valores de  $\tau_1 = 150 \pm 30$  fs y  $t_c \leq 225 \pm 30$  fs. Para la constante de tiempo  $t_c$  no es posible obtener mayor precisión en la determinación, ya que los procesos que suceden en un tiempo inferior a 225 fs se encuentran dentro del límite de detección permitido por el primero de los procesos. Tampoco es posible obtener el valor de  $t_0$ , ya que esta dentro del proceso representado por  $\tau_1$ . En la Figura 4.6 se ha representado únicamente el ajuste del transitorio para  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , ya que éste es similar para el resto de especies iónicas.

Los valores de la constante de tiempo  $\tau_1$  son inferiores a los obtenidos por Poth *et al.* [42], así como  $t_c$ , estando los de ésta publicación en el orden de las unidades de picosegundos.

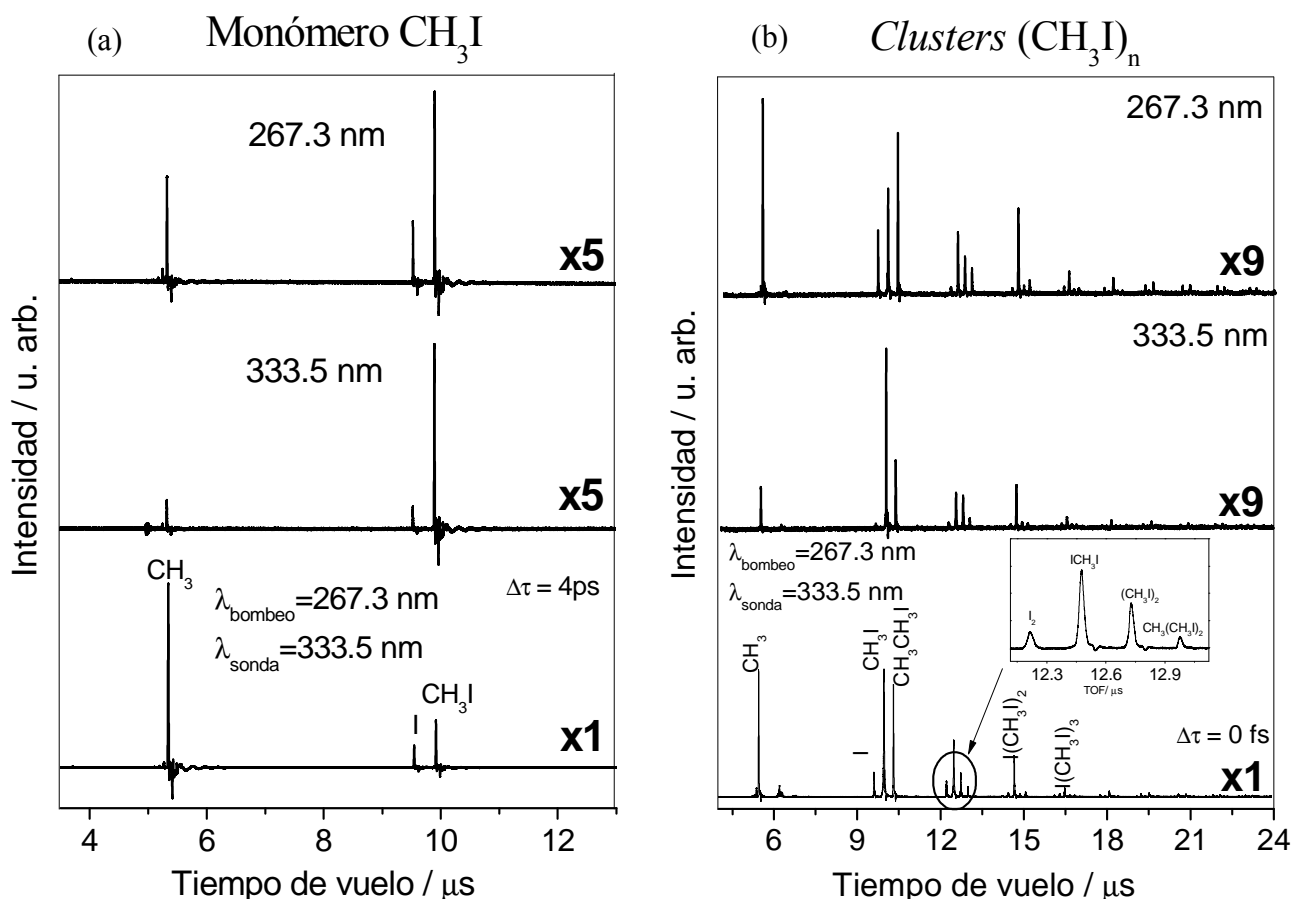


**Figura 4.6.** Transitorios de las especies más relevantes observadas en los espectros de masas de la Figura 4.4c en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (802 nm). Los transitorios de todas las especies muestran el mismo comportamiento general. La línea sólida en el panel superior derecho (para el  $\text{CH}_3\text{I}^+$ ) corresponde al ajuste según la ecuación (4.3) (véase el texto para más detalles).



### 4.2.3. Resultados para $\lambda_{\text{sonda}}=333.5$ nm

La Figura 4.7 muestra los espectros de masas obtenidos con pulsos láser de 267.3 nm y 333.5 nm por separado, así como el espectro medido para el proceso de bombeo y sonda en condiciones de expansión de monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  a un tiempo de retraso de 4 ps y en las condiciones de expansión de formación de *clusters* a tiempo cero.



**Figura 4.7.** Espectros de masas de tiempo de vuelo correspondientes a  $\text{CH}_3\text{I}$  (a) y  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  (b) obtenidos mediante absorción multifotónica con pulsos láser de femtosegundos de 267.3 nm,  $<1$   $\mu\text{J/pulso}$  (paneles superiores), 333.5 nm,  $2\mu\text{J/pulso}$  (paneles intermedios) y 267.3 nm + 333.5 nm, (paneles inferiores) que muestra el efecto bombeo y sonda para un tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 4 ps para el monómero y a tiempo cero para los clusters.

En condiciones de monómero, el espectro de masas bombeo-sonda muestra únicamente los picos de las especies  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{I}^+$  y  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , mientras que en condiciones de *clusters* aparece un conjunto de especies iónicas relacionadas con la presencia de agregados  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  y sus fragmentos iónicos. Los espectros de masas medidos en condiciones de formación de *clusters* son muy similares al obtenido a 802 nm y a aquellos obtenidos ya con anterioridad por otros autores en condiciones similares [42,48,60].

Nótese como las intensidades de los picos en el espectro de masas correspondiente al proceso de bombeo y sonda a tiempo cero son  $\approx 5$  y  $\approx 9$  veces superiores a las intensidades de los espectros obtenidos con cada láser de manera independiente en condiciones de monómero o *cluster*, respectivamente. Si se comparan los espectros de masas obtenidos a 802 nm con aquellos obtenidos a 333.5 nm, se observa que la intensidad del pico correspondiente al CH<sub>3</sub><sup>+</sup> es inferior a la del ión padre CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> a 802 nm mientras que ocurre lo contrario para 333.5 nm. Esto indica que en el caso del pulso láser de sonda de 333.5 nm se están ionizando con mucha eficiencia fragmentos neutros CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) por REMPI (2+1), lo que posibilita obtener información sobre la fotodisociación de los *clusters* en la que se producen fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), siendo relativamente menos importantes los procesos de fragmentación iónica de los mismos en lo que se refiere a este fragmento.

Se han medido los transitorios de las principales masas observadas en el espectro de masas del panel inferior de la Figura 4.7b, integrando cada pico de la traza del osciloscopio en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (333.5 nm). Estos transitorios pueden observarse en la Figura 4.8. Para todos los transitorios mostrados en la Figura se ha tomado como tiempo cero el máximo del transitorio del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup>.

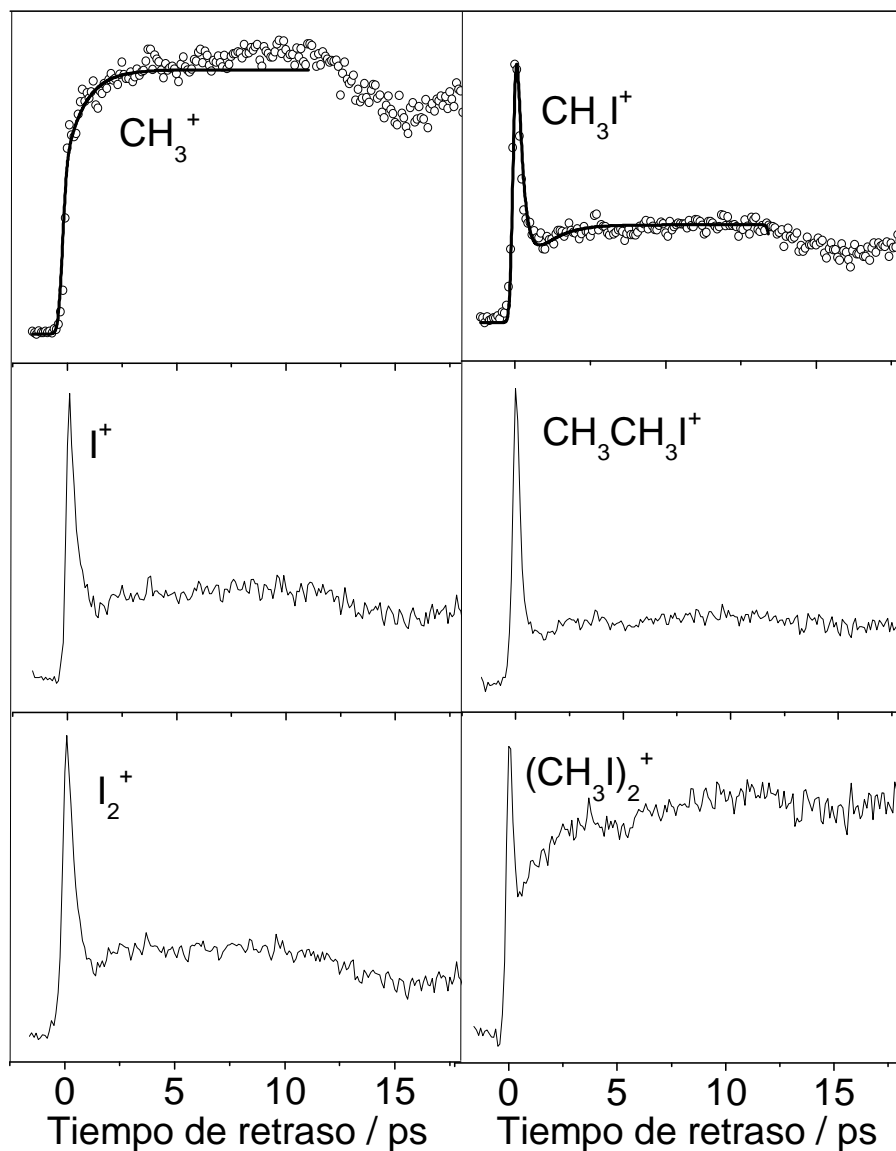
La forma que presentan los transitorios de la Figura 4.8 es similar para todas las masas y también a la observada en los transitorios de la Figura 4.6, obtenidos con pulsos láser de sonda de 802 nm, con la clara excepción del transitorio correspondiente al CH<sub>3</sub><sup>+</sup>; este comportamiento diferente puede ser atribuido a que en los experimentos aquí mostrados se realiza REMPI (2+1) de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ), no siendo este el caso en los experimentos realizados a 802 nm o los publicados por Poth *et al.* A diferencia de los transitorios obtenidos en este trabajo con pulsos láser de sonda de 802 nm, en los transitorios de la Figura 4.8 se aprecia, tras el primer proceso rápido, un segundo proceso más lento, evidenciado por el pequeño mínimo que experimenta la señal a  $\approx 1.5$  ps, a partir del cual la subida continúa de forma exponencial.

En este caso la función molecular utilizada para ajustar los transitorios de todas las especies a excepción del CH<sub>3</sub><sup>+</sup> ha sido

$$I = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 (1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (4.4)$$

donde  $\tau_1$  es la constante de tiempo de la exponencial decreciente que representa el primer proceso y  $\tau_2$  es la constante temporal de la exponencial creciente que representa el segundo proceso.

Para el ajuste del transitorio de  $\text{CH}_3^+$  se ha sustituido la función de decaimiento exponencial caracterizada por la constante de tiempo  $\tau_l$  de la ecuación (4.4) por una sigmoideal de Boltzmann.



**Figura 4.8.** Transitorios de las especies más relevantes observadas en los espectros de masas en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (333.5 nm) como integración de los picos del espectro de masas. Las líneas sólidas corresponden a los ajustes según la ecuación (4.4) convolucionada con la señal de correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda con  $\omega=250\pm20$  fs.

Nuevamente, exceptuando al  $\text{CH}_3^+$ , el comportamiento temporal de todas las masas es el mismo. Para una función de correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda con anchura de  $\omega=250\pm20$  fs, se han encontrado los valores de  $\tau_l=300\pm30$  fs y  $\tau_2=1.0\pm0.1$  ps. A diferencia de los transitorios mostrados en la Figura 4.6, las constantes  $\tau_l$

son superiores en los transitorios mostrados en la Figura 4.8. Así mismo, se han podido determinar los valores de la constante de tiempo  $\tau_2$  de los transitorios. El mínimo observado en todas las masas en torno a 15 ps, observado también por Poth *et al.* [42], se relacionó en la Ref. [42] con la implicación en el mecanismo de reacción de fotodisociación de diferentes estados de Rydberg de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Los valores de las constantes de tiempo encontradas en los transitorios para  $\lambda_{\text{sonda}} = 333.5 \text{ nm}$  son del mismo orden a los encontrados en la Ref. [42]. El transitorio para el ión  $\text{CH}_3^+$  se ha ajustado con los parámetros  $t_c = 50 \pm 15 \text{ fs}$  y  $t_0 = 200 \pm 30 \text{ fs}$  para la sigmoidal.

### 4.3. Cartografía de velocidades con imágenes de iones del fragmento CH<sub>3</sub>

Se presentan a continuación los resultados correspondientes a la fotofragmentación de *clusters* (CH<sub>3</sub>I)<sub>n</sub> a 267.3 nm, empleando un pulso láser de sonda sintonizado adecuadamente a una transición REMPI (2+1) del fragmento CH<sub>3</sub> a través de la transición 3p<sub>z</sub> (<sup>2</sup>A<sub>2</sub>'' ← <sup>2</sup>A<sub>2</sub>''). En particular, la longitud de onda del láser de sonda se ha centrado en las ramas *Q* de las bandas 0<sub>0</sub><sup>0</sup> a 333.5nm, 2<sub>1</sub><sup>1</sup> a 329.5 nm y 2<sub>2</sub><sup>2</sup> a 325.8 nm [21].

Dado que los resultados obtenidos en la Sección 4.2 han indicado que el agregado mayoritario en el haz molecular en condiciones de formación de *clusters* es, con un amplio margen, el dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, en lo sucesivo se supondrá que los fenómenos que no sea posible atribuir al monómero CH<sub>3</sub>I, son debidos al dímero, despreciando de este modo la poco probable contribución de agregados de mayor tamaño. Cabe recordar además que, en las condiciones de expansión de formación de *clusters* coexisten en igual proporción en el haz molecular tanto CH<sub>3</sub>I como (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>.

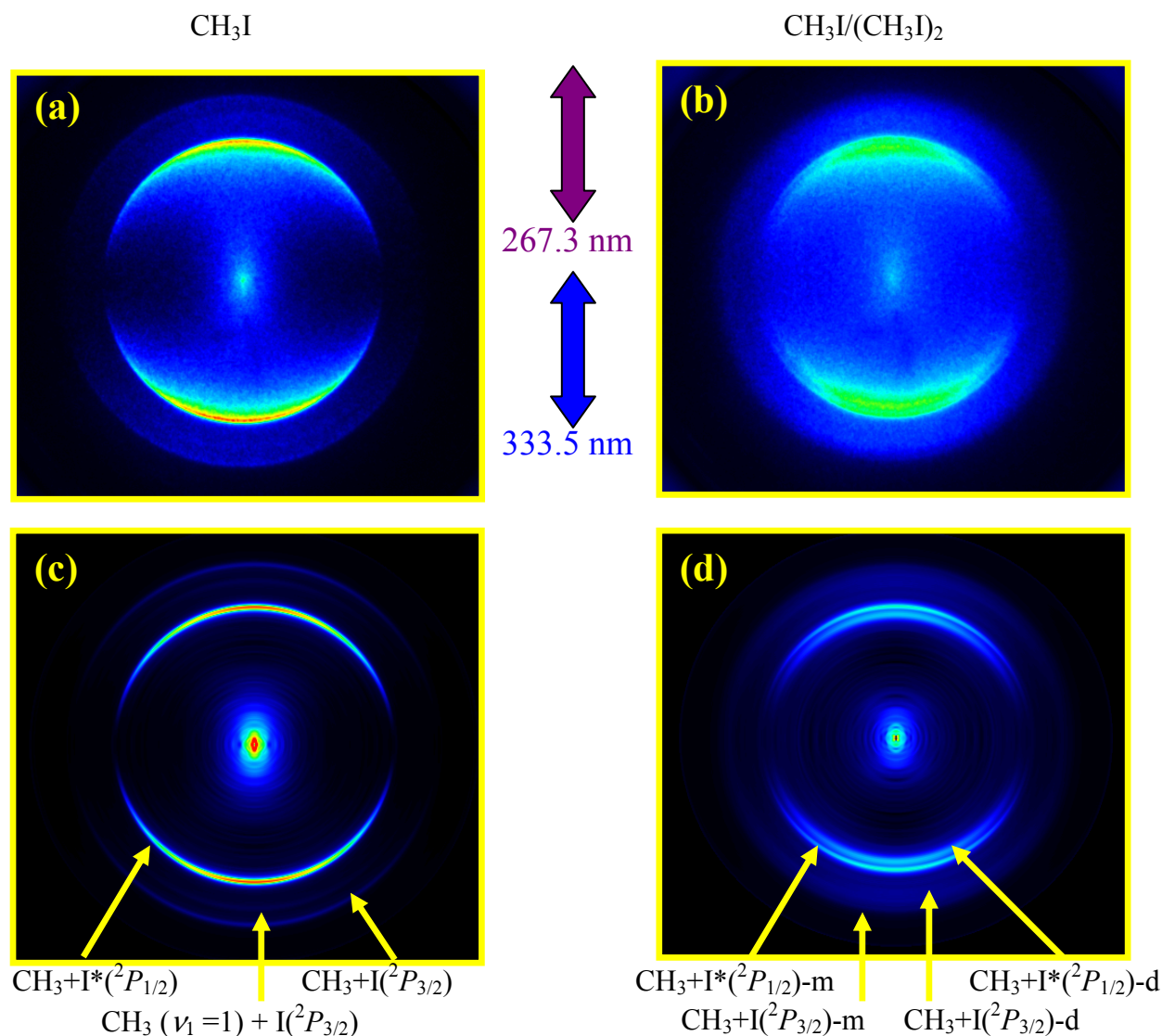
Los detalles experimentales son similares a los descritos en Secciones anteriores.

#### 4.3.1. Cartografía de velocidades del fragmento CH<sub>3</sub> (ν=0)

La Figura 4.9 muestra imágenes del fragmento CH<sub>3</sub> medidas e invertidas en condiciones de monómero y en condiciones de formación de *clusters* a la longitud de onda de fotólisis de 267.3 nm y de ionización a 333.5 nm con un retraso temporal entre ambos de 4 ps. Las imágenes correspondientes a la zona más caliente del haz molecular (monómero) muestran una imagen típica del fragmento CH<sub>3</sub> procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A*, similares a las presentadas en la Figura 3.9 del Capítulo 3. Como ya se ha discutido, estas imágenes presenta tres anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas correspondientes a los canales (de menor a mayor energía cinética) CH<sub>3</sub>(ν=0)+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), CH<sub>3</sub>(ν<sub>1</sub>=1)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y CH<sub>3</sub>(ν=0)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) [62]. En el centro de la imagen se observa también una señal de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> procedentes de ionización disociativa de CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> producida por cada láser de manera independiente, pero fundamentalmente por el láser de bombeo.

En contraste con esto, en la imagen invertida medida en condiciones de formación de *clusters* pueden distinguirse claramente dos anillos estrechos, muy similares en intensidad, anisotropía y energía cinética, que aparecen en la región de energías cinéticas en torno al canal que correlaciona con la formación de I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>). Así mismo, en la zona donde aparece el canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) se observa una distribución de iones

mucho más difusa, aunque manteniendo aproximadamente la misma anisotropía. Un análisis detallado de esta zona de la imagen pone de manifiesto la existencia de dos anillos, siendo el más interno muy ancho y difuso y el más externo más estrecho y definido. Los nuevos anillos observados en estas condiciones aparecen a energías cinéticas menores que aquellos atribuidos a la disociación del monómero.



**Figura 4.9.** (a) y (b) Imágenes medidas del fragmento CH<sub>3</sub> formado en el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I (a) y CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> (b) en la banda A a 267.3 nm y detectado por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) a 333.5 nm. (c) y (d) Imágenes invertidas mediante el método pBasex. En estas imágenes se indican los canales de fotodisociación correspondientes a los anillos observados. Las imágenes han sido tomadas a 4 ps de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Las flechas bidireccionales en medio de las imágenes indican la polarización de los láseres de bombeo y sonda con respecto al plano de las imágenes. Los canales indicados con “-m” y “-d” corresponden al monómero CH<sub>3</sub>I y al dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, respectivamente.

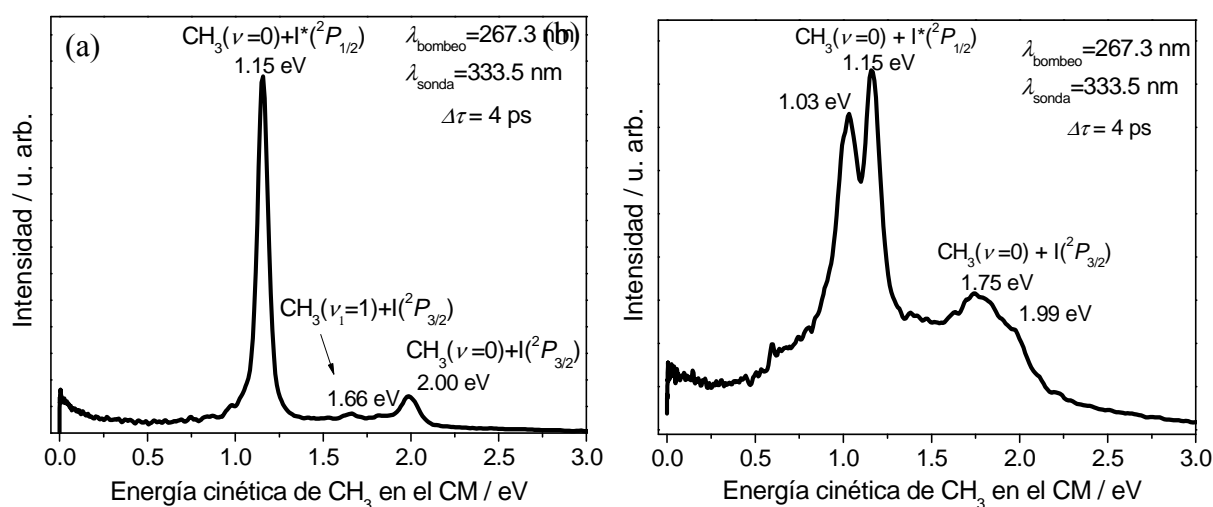
Tal y como se demostró en la Sección 4.2.2, el *cluster* mayoritario presente en el haz molecular cuando se trabaja en condiciones de formación de agregados es el dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, que junto con el monómero CH<sub>3</sub>I conforman las especies moleculares más abundantes en el pulso de gas en estas condiciones. Las similitudes entre los anillos situados próximos en energías cinéticas a los canales que correlacionan con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>), y el hecho de tener en el haz molecular de forma mayoritaria tanto CH<sub>3</sub>I como (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, es claramente indicativo de que se están observado en las imágenes de forma simultánea fragmentos CH<sub>3</sub>(*v*=0) procedentes de canales de fotodisociación en la banda *A* tanto del monómero CH<sub>3</sub>I como del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. En esta imagen aparece también una señal a energías cinéticas bajas, la cual, en principio, puede ser asignada a iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> procedentes de procesos de ionización disociativa producida por los láseres de bombeo y sonda. En la imagen de la Figura 4.9d, no se aprecia el anillo correspondiente al canal CH<sub>3</sub>(*v*<sub>I</sub>=1)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) del monómero, ni tampoco el posible canal en el que aparecería CH<sub>3</sub>(*v*<sub>I</sub>=1) procedente de la disociación del dímero. Esto puede deberse a que en las imágenes medidas en condiciones de formación de agregados aparece una importante contribución de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> en el fondo de las mismas que podría dificultar la identificación de estos canales tan débiles.

Una asignación precisa de los anillos observados requiere, en todo caso, de la distribución de energía cinética de los fragmentos CH<sub>3</sub> en el CM. La Figura 4.10 muestra estas distribuciones obtenidas a partir de las imágenes de la Figura 4.9, tanto en condiciones de monómero como de formación de *clusters*. Estas distribuciones se han obtenido aplicando a las imágenes correspondientes el calibrado mostrado en la Sección 2.2.3. La Figura 4.10a muestra la distribución de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM procedente de la fotodisociación del monómero CH<sub>3</sub>I en la banda *A* a 267.3 nm, donde aparecen los tres picos conocidos correspondientes a los canales de fotodisociación ya mencionados anteriormente. La Figura 4.10b muestra la distribución obtenida en condiciones de formación de *clusters*. En este caso, aparecen nuevos picos, distinguiéndose en particular cuatro, situados de menor a mayor energía cinética a 1.03 eV, 1.15 eV, 1.75 eV y 1.99 eV.

Los picos que aparecen a 1.15 eV y 1.99 eV pueden asignarse sin ninguna duda a los canales de fotodisociación del monómero CH<sub>3</sub>I, CH<sub>3</sub>(*v*=0)+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y CH<sub>3</sub>(*v*=0)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), respectivamente, por similitud con la distribución de energía cinética obtenida en condiciones de monómero. Los nuevos picos que aparecen a las energías cinéticas menores de 1.03 eV y 1.75 eV se asignan a fragmentos CH<sub>3</sub>(*v*=0) procedentes

de la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , según los canales  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^*$ .

Se observa con claridad en la distribución de la Figura 4.10b que se ha producido un desplazamiento hacia energías cinéticas menores de ambos canales de ruptura como consecuencia de ocurrir a partir del dímero. En términos cuantitativos, el desplazamiento es de  $\Delta E_C = 0.12 \text{ eV} = 970 \text{ cm}^{-1}$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $\Delta E_C = 0.25 \text{ eV} = 2020 \text{ cm}^{-1}$  para el canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$ , con respecto al monómero. Además, los picos procedentes de la fotodisociación del dímero son más anchos que aquellos correspondientes a la fotodisociación del monómero.



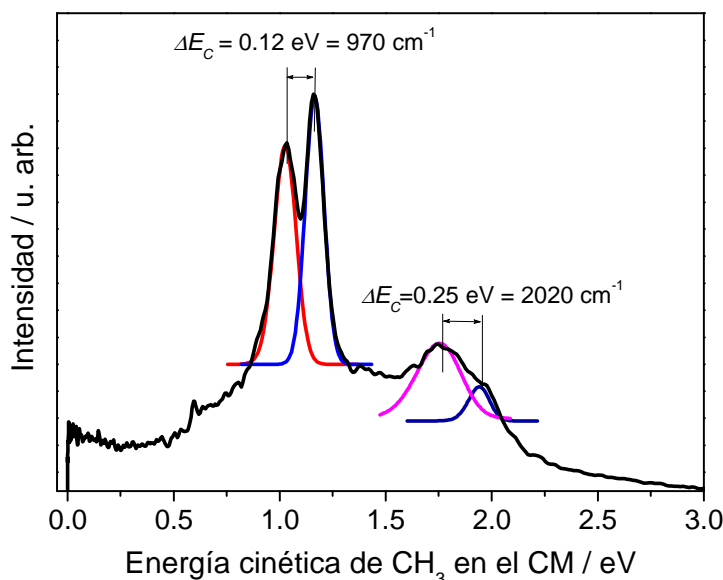
**Figura 4.10.** Distribución de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3$  en el centro de masas procedente de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  (a) y  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  (b) en la banda A a 267.3 nm y detección a 333.5 nm por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). El tiempo de retraso entre los pulsos láser es de 4 ps.

Tanto el desplazamiento observado hacia menores energías cinéticas como la mayor anchura de los picos están relacionados con el hecho de que el proceso de ruptura del enlace C-I se produce en el dímero. El desplazamiento está directamente relacionado con la estabilización energética del dímero con respecto al monómero como consecuencia de la formación del enlace de vdW. La mayor anchura de los picos está relacionada con una mayor excitación rotacional en los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu=0)$  cuando se producen a partir del dímero. Con el fin de obtener una estimación tanto de la energía de dimerización como de las temperaturas rotacionales del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  procedente de la fotodisociación del dímero, se han realizado simulaciones de la temperatura rotacional de los picos

\*A partir de ahora, se representará a los complejos formados después de la fotodisociación del fragmento  $\text{CH}_3$  como  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  para los canales en los que se forma  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , respectivamente.



observados en las distribuciones de energía cinética con una metodología similar a la descrita en el Apartado 2.2.4 del Capítulo 2 para la determinación de la función instrumental del equipo de cartografía. La Figura 4.11 muestra la misma distribución de energía cinética de la Figura 4.10b pero con las simulaciones de los picos correspondientes a cada canal según su temperatura rotacional para una función experimental del sistema de 0.078 eV.



**Figura 4.11.** Distribución de energía cinética de CH<sub>3</sub>( $v=0$ ) en el centro de masas procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A a 267.3 nm y detección a 333.5 nm por ionización REMPI (2+1). El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 4 ps. Las curvas de colores rojo, azul, magenta, y azul marino corresponden a las simulaciones de los picos asignados a cada canal (de izquierda a derecha), CH<sub>3</sub>( $v=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ),  $T_{rot}=200$  K; CH<sub>3</sub>( $v=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I],  $T_{rot}=250$  K; CH<sub>3</sub>( $v=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ )...CH<sub>3</sub>I],  $T_{rot}=1000$  K; CH<sub>3</sub>( $v=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ )  $T_{rot}=300$  K. Estas simulaciones han sido obtenidas para una función experimental del cartógrafo de 0.078 eV.

Para la determinación de la temperatura rotacional de los picos de la distribución de energía cinética de la Figura 4.11 se ha partido de los siguientes parámetros fijos: en primer lugar se ha utilizado la función experimental obtenida en el Apartado 2.2.4 del Capítulo 2, ya que las condiciones experimentales son las mismas. En segundo lugar, se ha considerado, en el reparto energético que la molécula de CH<sub>3</sub>I que se disocia dentro del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> es una molécula independiente, es decir, que el cofragmento del CH<sub>3</sub> procedente de la disociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> es el átomo de I, y no [I/I\*...CH<sub>3</sub>I], ya que el enlace de vdW es sustancialmente más débil que el enlace covalente. Así, para la determinación de la temperatura rotacional del CH<sub>3</sub> procedente de la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> se ha considerado que la molécula padre es CH<sub>3</sub>I con la misma temperatura rotacional calculada en el Apartado 2.2.4 del Capítulo 2,  $T_{rot}^{CH_3I}=20\pm10$  K.

Teniendo en cuenta estos dos factores, la simulaciones para el canal I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) del dímero lleva a la obtención de una temperatura rotacional para CH<sub>3</sub>(ν=0) de  $T_{rot}^{CH_3}=300\pm50$  K. El desplazamiento en energía cinética sufrido por el fragmento CH<sub>3</sub>(ν=0) del dímero en la distribución de 0.12 eV, se corresponde con una diferencia en la energía disponible entre el monómero, y el dímero, de  $0.13\pm0.01$  eV, esto es  $1050\pm80$  cm<sup>-1</sup>. Esta diferencia en la energía disponible puede asimilarse a la energía de dimerización del dímero.

La Tabla 4.1 resume los valores de las temperaturas rotacionales encontradas para los fragmentos CH<sub>3</sub> formados en los diferentes canales de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>.

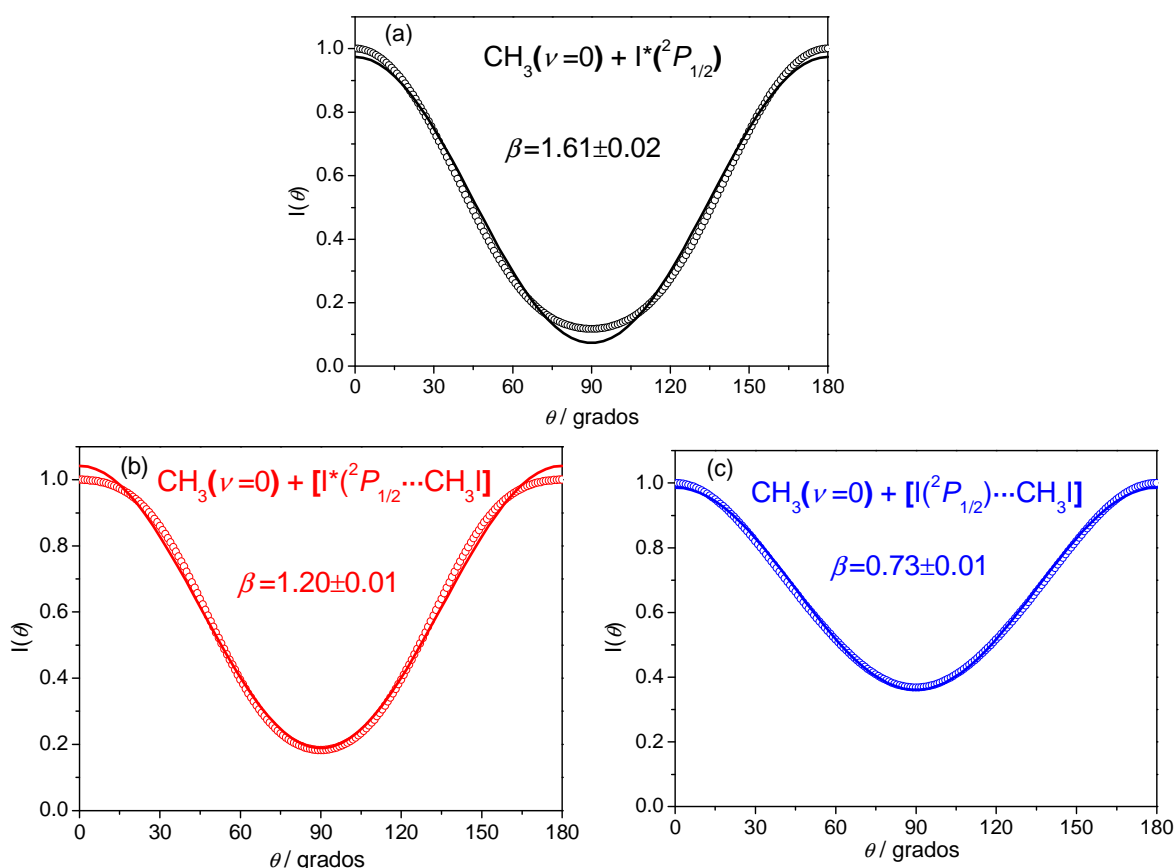
	CH <sub>3</sub> (ν=0)+I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )/ [I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )···CH <sub>3</sub> I]	CH <sub>3</sub> (ν=0)+I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )/ [I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )···CH <sub>3</sub> I]
<b>T<sub>rot</sub> Monómero / K</b>	200±50	250±60
<b>T<sub>rot</sub> Dímero / K</b>	300±50	1000±100

**Tabla 4.1.** Temperaturas rotacionales para el fragmento CH<sub>3</sub>(ν=0) formado en la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A a 267.3 nm y detección mediante ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) a 333.5 nm para los dos canales de fotodisociación.

De manera general, es claro que los resultados indican que la temperatura rotacional del CH<sub>3</sub>(ν=0) que procede de la disociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> es sensiblemente superior a la del CH<sub>3</sub>(ν=0) que procede de CH<sub>3</sub>I. Se puede observar además que la temperatura rotacional del CH<sub>3</sub>(ν=0) del canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] es muy superior a la del canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I], siendo este aumento en la temperatura rotacional responsable del mayor desplazamiento en energía cinética producido en el canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] con respecto al canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) del monómero.

Por integración radial de las imágenes en la región de cada uno de los anillos es posible obtener la distribución angular para cada canal de fotodisociación observado. La Figura 4.12 muestra las distribuciones angulares obtenidas a partir de la imagen de la Figura 4.9d y los correspondientes ajustes a la ecuación  $I(\theta)=(\sigma/4\pi)[1+\beta P_2(\cos\theta)]$ . Como puede verse, las distribuciones angulares experimentales pueden ajustarse satisfactoriamente empleando un único parámetro de anisotropía, como se corresponde con un proceso de fotodisociación por absorción de un solo fotón. Los valores del parámetro de anisotropía son  $\beta=1.61\pm0.02$  para el canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>),  $\beta=1.20\pm0.02$  para el canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] y  $\beta=0.74\pm0.01$  para el canal CH<sub>3</sub>(ν=0)+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I]. No ha sido posible obtener la distribución angular para el

canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) del monómero debido a la deficiente detección de este canal bajo las condiciones de formación de *clusters* en el haz molecular. Se han obtenido también los valores de  $\beta$  de los anillos de la imagen de la Figura 4.9c, CH<sub>3</sub> correspondientes al monómero, siendo para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ )  $\beta=1.90\pm0.01$  y para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) de  $\beta=1.67\pm0.02$ . Las distribuciones angulares de estos dos canales no se muestran por simplicidad. El valor de  $\beta$  para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) en condiciones de formación de *clusters* es ligeramente inferior al obtenido en condiciones de expansión de monómeros, pudiéndose suponer que esto es debido a contaminación por proximidad del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] del dímero. El canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] del dímero presenta el valor del parámetro de anisotropía más bajo de los tres aquí presentados.

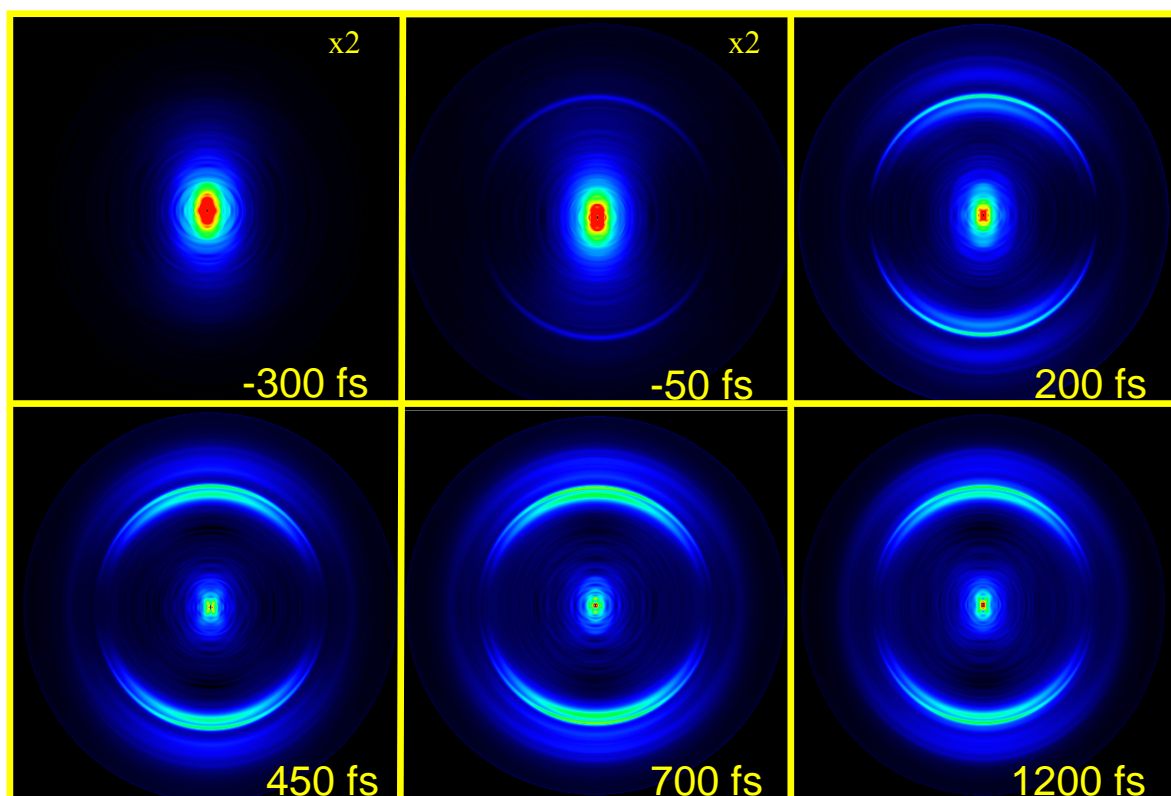


**Figura 4.12.** Distribuciones angulares de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) correspondientes a los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero CH<sub>3</sub>I (a) y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] (b) y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] (c) del dímero. Los círculos son los datos experimentales y las curvas sólidas con los ajustes con parámetros de anisotropía  $\beta=1.61\pm0.02$  (a),  $\beta=1.20\pm0.02$  (b) y  $\beta=0.73\pm0.01$  (c).

Para resolver en el tiempo la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A es necesario tomar secuencias de imágenes en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. La Figura 4.13 muestra una secuencia de 6 imágenes invertidas

comprendidas entre  $-300$  fs y  $1200$  fs, de un total de 80 imágenes tomadas en intervalos de  $50$  fs desde  $-500$  fs hasta  $3500$  fs.

La imagen para un tiempo de retraso de  $-300$  fs presenta una única señal de iones en el centro de la imagen que es la suma de iones  $\text{CH}_3^+$  que proceden de procesos de ionización disociativa de cada uno de los láseres de manera independiente, aunque se aprecia un cierto efecto bombeo y sonda en torno a tiempo cero.



**Figura 4.13.** Secuencia de imágenes invertidas mediante el método pBasex de  $\text{CH}_3(v=0)$  en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de fotodisociación ( $267.3$  nm) e ionización ( $333.5$  nm) para condiciones de expansión de formación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Valores negativos del tiempo de retraso indican que el pulso de sonda llega antes que el pulso bombeo y viceversa. Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso entre los pulsos láser se hace más positivo comienzan a parecer los anillos anisotrópicos característicos del proceso de fotodisociación, primero aquellos para el monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  y más retrasados los pertenecientes al dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

A un tiempo de  $-50$  fs aparecen únicamente los anillos anisotrópicos de  $\text{CH}_3^+$  correspondientes a la fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ . A medida que aumenta el tiempo de retraso, aparecen también en las imágenes los anillos de  $\text{CH}_3^+$  asignados a la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . La intensidad de estos anillos aumenta con el tiempo de retraso hasta unos  $700$  fs, donde se alcanza la intensidad máxima. En la secuencia de imágenes se observa un elemento adicional: en torno a  $\approx 300$  fs de retraso aparece un quinto anillo anisotrópico, situado entre los anillos asignados a los canales

CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] del dímero, cuya energía cinética cambia sorprendentemente con el tiempo de retraso, desplazándose hacia energías cinéticas menores a medida que aumenta el tiempo, llegando a solapar con el canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero en torno a 1200 fs. Este anillo puede observarse con especial nitidez en la imagen medida a un tiempo de retraso de 700 fs. La identidad de este anillo no ha podido ser explicada hasta ahora, y en el momento de presentación de esta Tesis Doctoral se están planeando experimentos adicionales que ayuden a clarificar su origen.

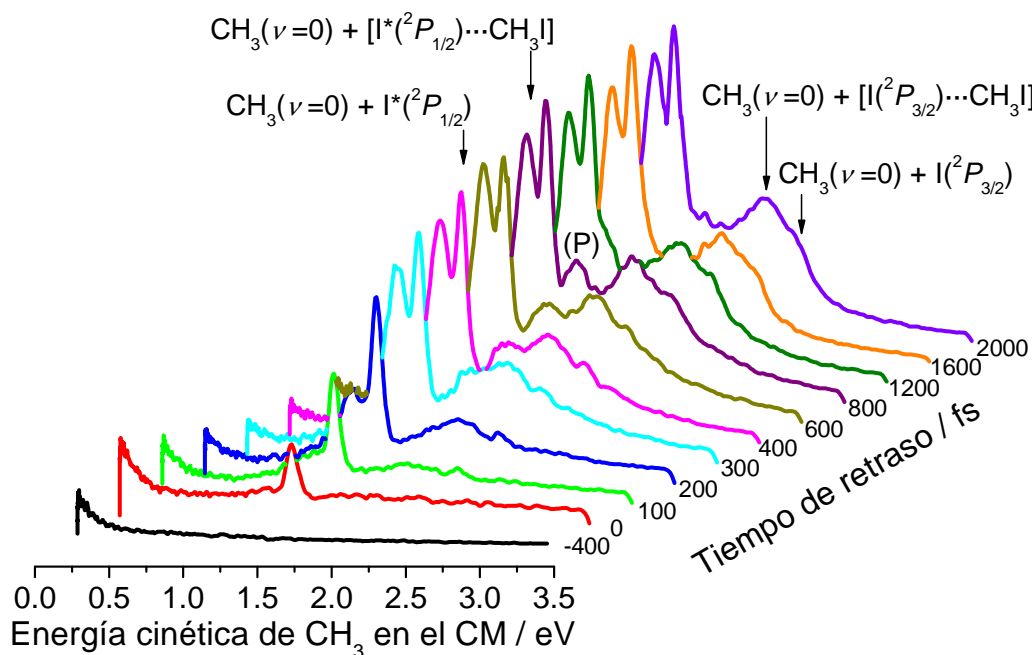
En primer lugar, se estudiará el comportamiento angular en función del tiempo de retraso para la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda *A* y detección resonante de CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) a 333.5 nm de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] del dímero. No se han observado cambios en la anisotropía de éstos canales con el tiempo de retraso entre los pulsos láser. Como se vio en la Figura 4.12 las distribuciones angulares observadas, se ajustan perfectamente a un solo parámetro de anisotropía. La Tabla 4.2 recoge los valores promedio del parámetro de anisotropía asintótico. Estos valores son similares a los mostrados en la Figura 4.12.

	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I*( $^2P_{1/2}$ ) Monómero	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I*( $^2P_{1/2}$ ) Dímero	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) Dímero
<b><math>\beta</math> asintótico</b>	1.66 $\pm$ 0.07	1.23 $\pm$ 0.03	0.73 $\pm$ 0.02

**Tabla 4.2.** Valores del parámetro de anisotropía asintótico obtenidos para el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda *A* a 267.3 nm, detectando el fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) por REMPI (2+1) a 333.5 nm. Los errores son la desviación estándar de un conjunto de cinco experimentos.

De la integración angular de cada una de las imágenes tomadas en función del tiempo de retraso se obtiene la secuencia de distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en el CM que se muestra en la Figura 4.14. Como puede apreciarse en la secuencia de distribuciones de energía cinética, a tiempos suficientemente negativos no aparecen picos ajustables a canales de fotodisociación, a excepción de la zona de energías cinéticas próximas a cero que corresponde a la zona central de las imágenes. A medida que aumenta el tiempo de retraso, los picos correspondientes a los diferentes canales de fotodisociación de monómero y dímero, equivalentes a los anillos de las imágenes, comienzan a aparecer paulatinamente hasta que su intensidad se estabiliza a  $\approx$ 700 fs. Como ya se apuntó al describir la secuencia de imágenes, a  $\approx$ 300 fs aparece un pico adicional (indicado con “*P*” en la Figura entre los picos correspondientes a los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] del dímero, que se va desplazando hacia energías cinéticas menores a medida que aumenta el tiempo de

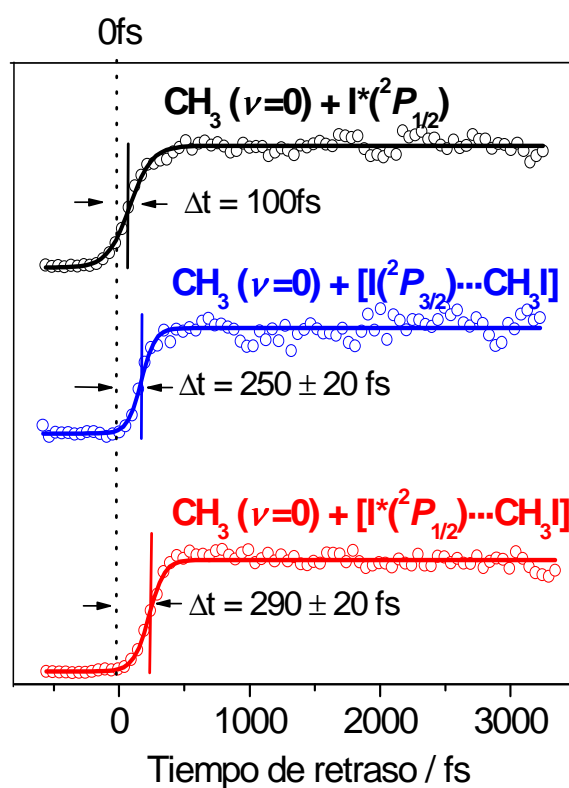
retraso, hasta solapar completamente con el pico del canal del monómero  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  a  $\approx 1.6$  ps.



**Figura 4.14.** Distribuciones de energía cinética del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda para las condiciones experimentales de formación de clusters. Se encuentran asignados a cada pico los canales de fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  y del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Se indica con “P” el pico de la distribución cuya posición varía con el tiempo de retraso, desplazándose de mayor a menor energía cinética a medida que aumenta el tiempo.

De la integración de los picos de las curvas de energía cinética de  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en el CM a tiempos de retraso largos, a partir de 1 ps, es posible obtener el *ratio* entre los canales  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $\text{CH}_3(\nu=0)+[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  del dímero, definiéndose así la relación  $([\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]/[\text{I}^*\cdots\text{CH}_3\text{I}])_{\nu=0}$  a tiempos asintóticos. El valor de este *ratio* a tiempos de retraso largos en la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  ha sido de  $0.21\pm 0.03$ , siendo el error la desviación estándar de un conjunto de cuatro experimentos. A pesar de que en estos experimentos no es posible determinar el *ratio*  $(\text{I}/\text{I}^*)_{\nu=0}$  del monómero, por no disponerse de suficiente resolución en la medida del canal  $\text{CH}_3(\nu=0)+\text{I}(^2P_{3/2})$  del monómero, sí se determinó este *ratio* en la Sección 3.2.1.2 del Capítulo 3 de este trabajo, obteniéndose un valor de  $0.11\pm 0.01$ . Se observa que el *ratio* correspondiente al dímero es prácticamente el doble que el del monómero; es decir, en la fotodisociación del dímero el rendimiento del canal en el que se obtendrían átomos de yodo en el estado fundamental a través del cruce no adiabático entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , es muy superior que en la fotodisociación del monómero.

Por otra parte, la integración de los picos de las curvas de energía cinética obtenidas en función del tiempo de retraso permite determinar los transitorios correspondientes a cada uno de los canales de fotodisociación. La Figura 4.15 muestra los transitorios de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] del dímero. En estos experimentos no ha sido posible obtener el transitorio del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) del monómero debido a la dificultad en su detección. Se ha tomado como tiempo de referencia el del canal CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) del monómero, al cual se le ha asignado un tiempo de reacción de 100 fs (véase el Capítulo 3). Los tiempos de retraso de las Figuras 4.9 a 4.15 están referenciados a este tiempo. Al igual que se hiciera en el Capítulo 3, Apartado 3.2.1.2, los transitorios experimentales han sido ajustados con sigmoidales del Boltzmann.



**Figura 4.15.** Transitorios del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) correspondientes a los distintos canales de fotodisociación del monómero y del dímero en condiciones de expansión de formación de clusters a 267.3 nm y detección REMPI (2+1) a 333.5 nm. Los tiempos que se indican en la figura son valores promedio de varios conjuntos de medidas.

Los tiempos de reacción para la fotodisociación del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> son 250±20 fs y 290±20 fs para los canales CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I( $^2P_{3/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] y CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I], respectivamente. Se ha encontrado por tanto, que el canal de fotodisociación en el que se produce CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en correlación con [I\*( $^2P_{1/2}$ )...CH<sub>3</sub>I] a partir del dímero es ≈190 fs más



lento que el correspondiente canal del monómero. Además, el tiempo relativo entre los canales que correlacionan con  $[I^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $[I(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  del dímero es  $\approx 40$  fs.

La Tabla 4.3 recoge los resultados más relevantes encontrados en los experimentos de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> a 267.3 nm en el banda *A* con detección resonante de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ).

	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I*( $^2P_{1/2}$ ) Monómero	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I*( $^2P_{1/2}$ ) Dímero	CH <sub>3</sub> ( $\nu=0$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) Dímero
EC CH <sub>3</sub> en CM / eV	1.15	1.03	1.75
$\tau_i$ / fs	100	290 $\pm$ 20	240 $\pm$ 20
$t_c$ / fs	87 $\pm$ 8	45 $\pm$ 7	54 $\pm$ 10
<i>ratio</i> (I/I*)	0.11 $\pm$ 0.02	0.21 $\pm$ 0.03	
$\beta$ asintótico	1.66 $\pm$ 0.07	1.23 $\pm$ 0.03	0.73 $\pm$ 0.02

**Tabla 4.3.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda *A* a 267.3 nm, detectando el fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) por REMPI (2+1) a 333.5 nm. EC: Energía cinética.

### 4.3.2. Cartografía de velocidades del fragmento CH<sub>3</sub> con excitación vibracional en el modo *paraguas* ( $\nu_2$ )

A continuación se presentan los resultados más relevantes de la fotodisociación del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda *A* a 267.3 nm con detección de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) por ionización REMPI (2+1) a través de la transición  $3p_z \left( ^2A_2'' \leftarrow ^2A_2'' \right)$  a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente.

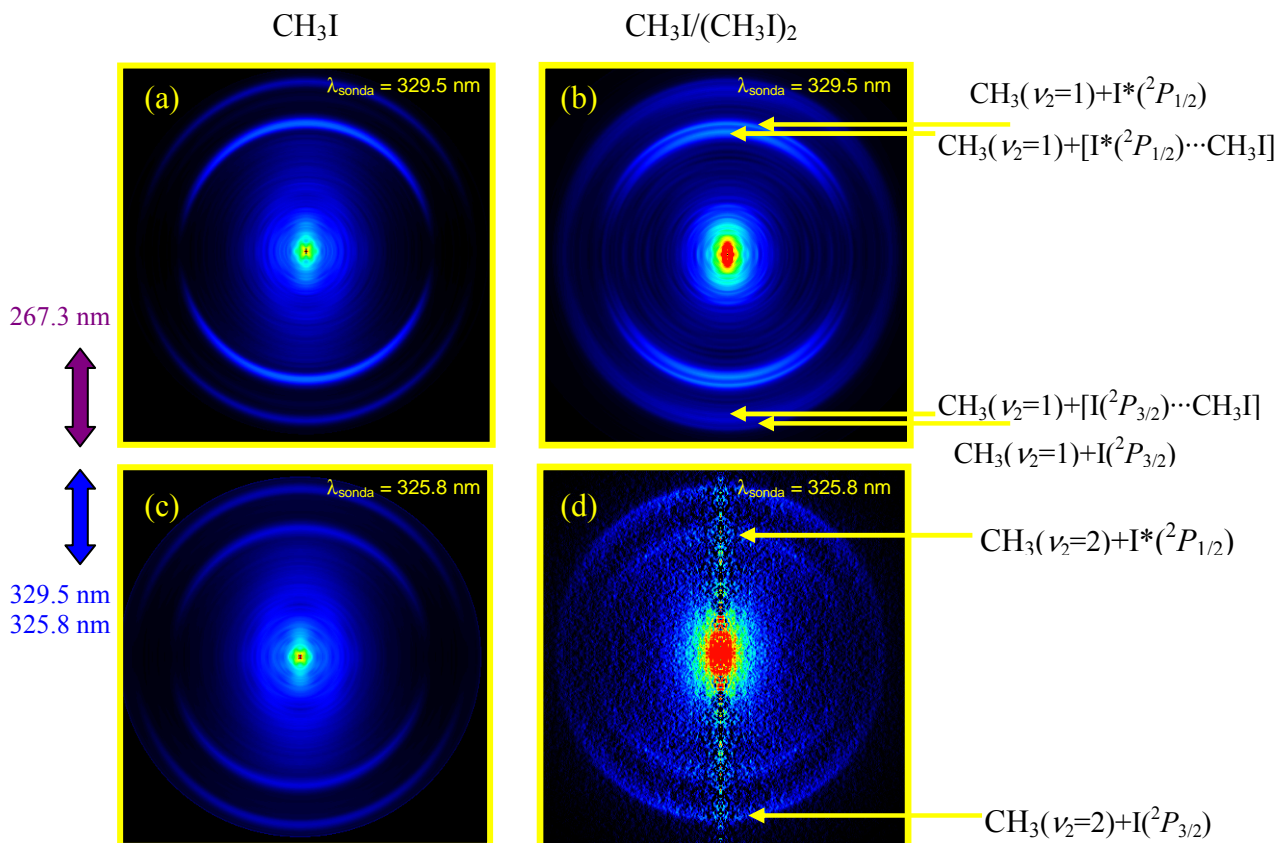
La Figura 4.16 muestra imágenes del fragmento CH<sub>3</sub> asintóticas (tiempo de retraso de 4 ps) invertidas\* para los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) medidas en condiciones de monómero y de formación de *clusters*.

Las imágenes obtenidas en condiciones de monómero muestran anillos similares a los presentados en las Figuras 3.16 y 3.17 del Capítulo 3, que corresponden a fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) procedentes de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I en la banda *A*. Como ya se ha discutido, en las imágenes del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) se aprecian tres anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas correspondientes a los canales (de

\* En las imágenes medidas en condiciones de formación de *clusters* para el fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) se ha realizado la inversión empleando el método Basex debido a la baja calidad de las imágenes. En condiciones de baja relación señal/ruido, el método pBasex genera imágenes invertidas en las que la visualización de los elementos destacables en las mismas (anillos) queda bastante enmascarada por el ruido de fondo.



menor a mayor energía cinética)  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$ ,  $\text{CH}_3(\nu_1=1, \nu_2=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$ . En el caso de la imagen correspondiente al fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  sólo se observan dos anillos que corresponden a los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2)+\text{I}(^2P_{3/2})$ . Las intensidades relativas de los distintos anillos en estas imágenes están de acuerdo con lo observado anteriormente en este trabajo. En el centro de ambas imágenes se observa también una señal de iones  $\text{CH}_3^+$  procedentes de ionización disociativa de  $\text{CH}_3\text{I}^+$  producida por cada láser de manera independiente.



**Figura 4.16.** Imágenes invertidas del fragmento  $\text{CH}_3$  formado en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda A a 267.3 nm y detectados por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) a 329.5 nm y 325.8 nm. En estas imágenes se indican los canales de fotodisociación correspondientes a los tres anillos observados. Las flechas bidireccionales en medio de las imágenes indican la polarización de los láseres de disociación y detección con respecto al plano de las imágenes. (a) Monómero y detección de  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  a 329.5 nm. (b) Monómero/dímero y detección de  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  a 329.5 nm. (c) Monómero y detección de  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  a 325.8 nm. (d) Monómero/dímero y detección de  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  a 325.8 nm.

En la imagen invertida medida en condiciones de formación de *clusters* para el fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  se distinguen claramente tres anillos anisotrópicos, dos anillos próximos, centrados en la región de energías cinéticas que corresponden a la formación de

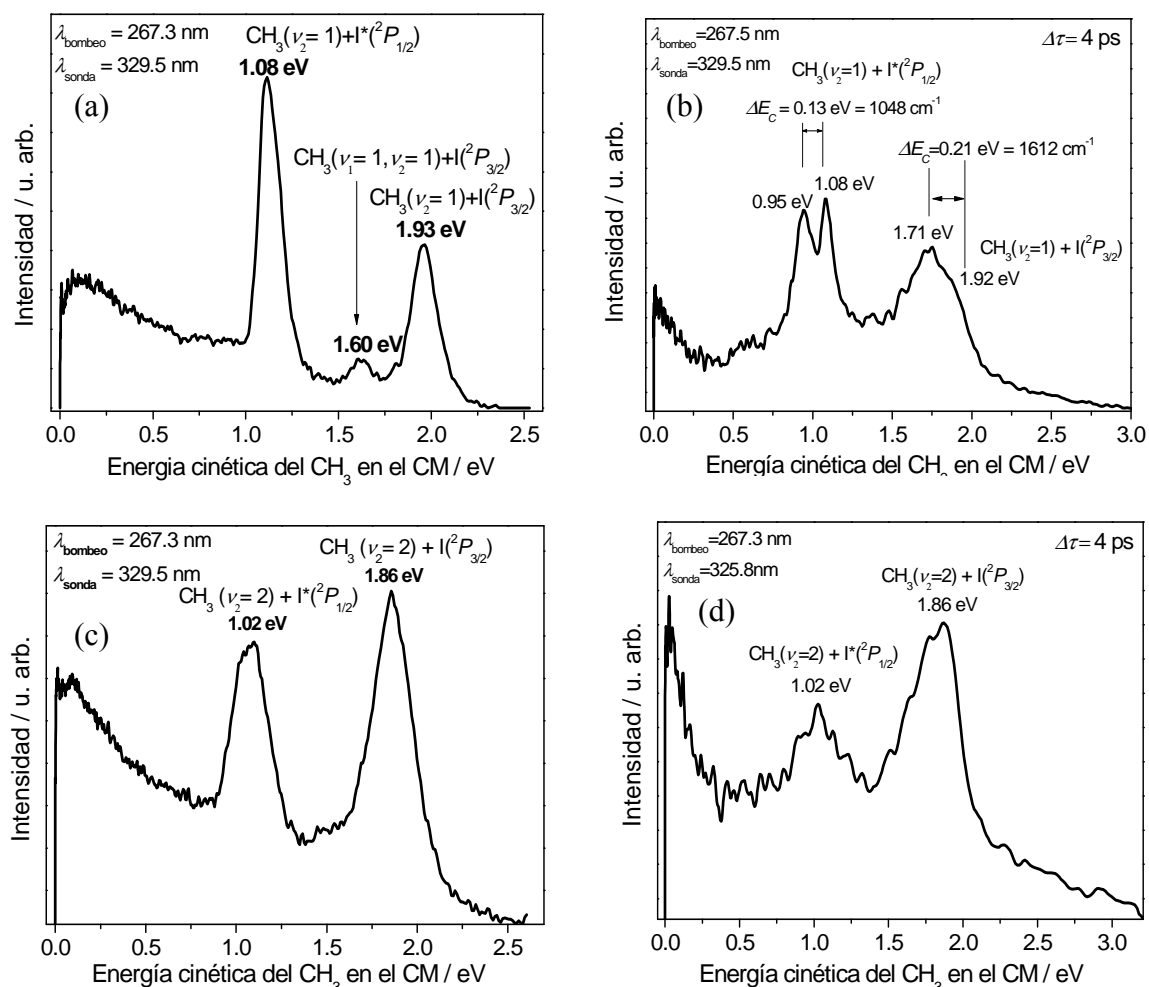
$\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , similares en intensidad y anisotropía y desplazados ligeramente en energía cinética el uno respecto del otro, y uno en la región de la imagen que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , de similar anisotropía a los anteriores pero más ancho. Se aprecia también en esta imagen una señal anisotrópica sin estructura en el centro de la imagen, en principio atribuible a iones  $\text{CH}_3^+$  procedentes de procesos de ionización disociativa de cada láser independientemente. De igual forma que para las imágenes medidas en condiciones de *clusters* para el  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , la similitud entre los anillos situados próximos en energías cinéticas a los canales que correlacionan con  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , y el hecho de tener en el haz molecular de forma mayoritaria tanto  $\text{CH}_3\text{I}$  como  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , ha servido para asignar los anillos a fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  procedentes de canales de fotodisociación en la banda A tanto del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  como del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

La imagen correspondiente al fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  muestra, sin embargo, únicamente dos anillos anisotrópicos anchos y una señal sin estructura muy intensa en el centro de la imagen. Nótese que la relación señal/ruido de esta imagen es notablemente peor que la del resto de las imágenes, lo que dificulta la obtención de información de la misma. La línea vertical que atraviesa esta imagen en su zona central se debe al método aplicado en la inversión de la imagen (BASEX). En este caso, no es sencillo distinguir los canales de fotodisociación atribuibles al monómero y al dímero, especialmente en la zona correspondiente a la aparición del  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , donde ahora no se distinguen los dos anillos anisotrópicos, próximos en energía cinética.

Al igual que en el Apartado anterior, las distribuciones de energía cinética de los fragmentos  $\text{CH}_3$  en el CM permiten una asignación más precisa de los anillos observados en las imágenes. La Figura 4.17 muestra estas distribuciones obtenidas a partir de las imágenes de la Figura 4.16, tanto en condiciones de monómero como de formación de *clusters*. Las distribuciones de energía cinética obtenidas en condiciones de monómero son similares a las mostradas en el Apartado 3.2.2.2, de la Sección 3.2. Las Figuras 4.16b y 4.16d muestran las correspondientes distribuciones obtenidas en condiciones de formación de *clusters*.

En la Figura 4.17b aparecen tres picos situados a 0.95 eV, 1.08 eV y 1.71 eV; para este último pico se aprecia además un hombro a 1.92 eV. Los picos situados a 1.08 eV y a 1.92 eV se asignan a los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+\text{I}(^2P_{3/2})$  del monómero, y aquellos situados a 0.95 eV y 1.71 eV a los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1)+[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  del dímero. Se observa en la zona de energías cinéticas bajas la contribución correspondiente a  $\text{CH}_3^+$  procedente de ionización disociativa. Como puede verse, en el caso del  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  procedente de la disociación del dímero se produce un desplazamiento a energías cinéticas menores para el canal que correlaciona con la

formación de  $I^*(^2P_{1/2})$  de  $\Delta E_C = 0.13 \text{ eV} = 1047.5 \text{ cm}^{-1}$  y de  $\Delta E_C = 0.21 \text{ eV} = 1611.8 \text{ cm}^{-1}$  para el canal que correlaciona con la formación de  $I(^2P_{3/2})$ .



**Figura 4.17.** Distribuciones de energía cinética del CH<sub>3</sub> en el centro de masas. (a) Monómero y detección de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) a 329.5 nm. (b) Monómero/dímero y detección de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) a 329.5 nm. (c) Monómero y detección de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) a 325.8 nm. (d) Monómero/dímero y detección de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) a 325.8 nm. El tiempo de retraso entre el láser de fotodisociación y el láser de ionización es de 4 ps para todos los casos.

En el caso de la detección de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), la distribución de energía cinética obtenida en condiciones de formación de *clusters* presenta dos picos anchos centrados a 1.02 eV y 1.86 eV. Estas energía cinéticas coinciden con la de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+ $I^*(^2P_{1/2})$  y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+ $I(^2P_{3/2})$  del monómero, respectivamente. Sin embargo, estos picos están ensanchados hacia energías cinéticas menores con respecto a los observados en la distribución obtenida en condiciones de monómero. Además, la relación aparente entre las intensidades de ambos picos tampoco coincide con la obtenida en el

caso del monómero. Por tanto, es muy probable que en estos picos se encuentren solapadas las contribuciones del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  y del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

Al igual que en los experimentos con detección de  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , cuando se detecta  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ , tanto el desplazamiento observado hacia menores energías cinéticas como la mayor anchura de los picos están relacionados con el hecho de que el proceso de ruptura del enlace C–I se produce en el dímero. El desplazamiento estaría relacionado con la estabilización energética del dímero con respecto al monómero, mientras que la mayor anchura de los picos se relacionaría con una mayor excitación rotacional en los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  cuando se producen a partir del dímero. A partir de estos resultados, se ha realizado una estimación de la energía de dimerización y de las temperaturas rotacionales del fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  procedente de la fotodisociación del dímero, por medio de una simulación de los picos observados en las distribuciones de energía cinética similares a las descritas en el Apartado anterior. La Figura 4.18 muestra la distribución de energía cinética obtenida experimentalmente junto con las simulaciones de los picos correspondientes a cada canal según su temperatura rotacional para una función experimental del sistema de 0.078 eV.

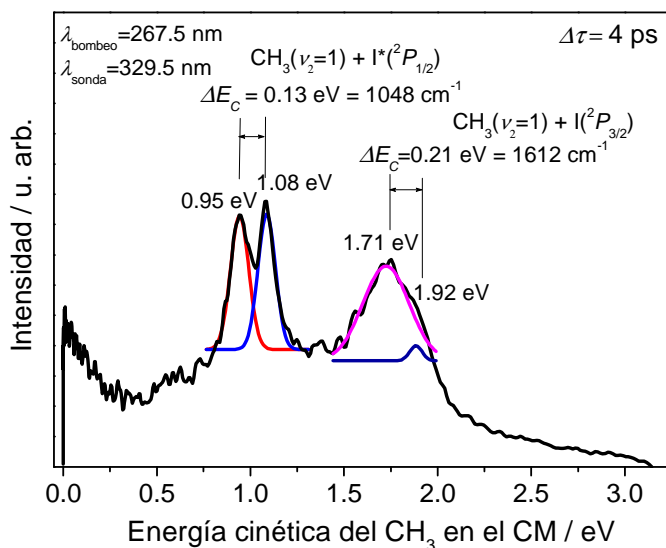
La Tabla 4.4 resume los valores de las temperaturas rotacionales encontradas para los fragmentos  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  formados en los diferentes canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

	$\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2}) / [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$	$\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}(^2P_{3/2}) / [\text{I}(^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$
<b><math>T_{\text{rot}}</math> Monómero / K</b>	220±50	280±60
<b><math>T_{\text{rot}}</math> Dímero / K</b>	330±50	1200±150

**Tabla 4.4.** Temperaturas rotacionales para el fragmento  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  formado en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda A a 267.3 nm y detección mediante ionización multifotónica REMPI (2+1) a 329.5 nm para los dos canales de fotodisociación.

De nuevo, el resultado más importante es que la temperatura rotacional del  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  que procede de la disociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  es sensiblemente superior a la del  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  que procede de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Se puede observar además que la temperatura rotacional del canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}(^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$  es muy superior a la del canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$ , siendo este aumento en la temperatura rotacional responsable del mayor desplazamiento en energía cinética producido en el canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$  con respecto al canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$ .

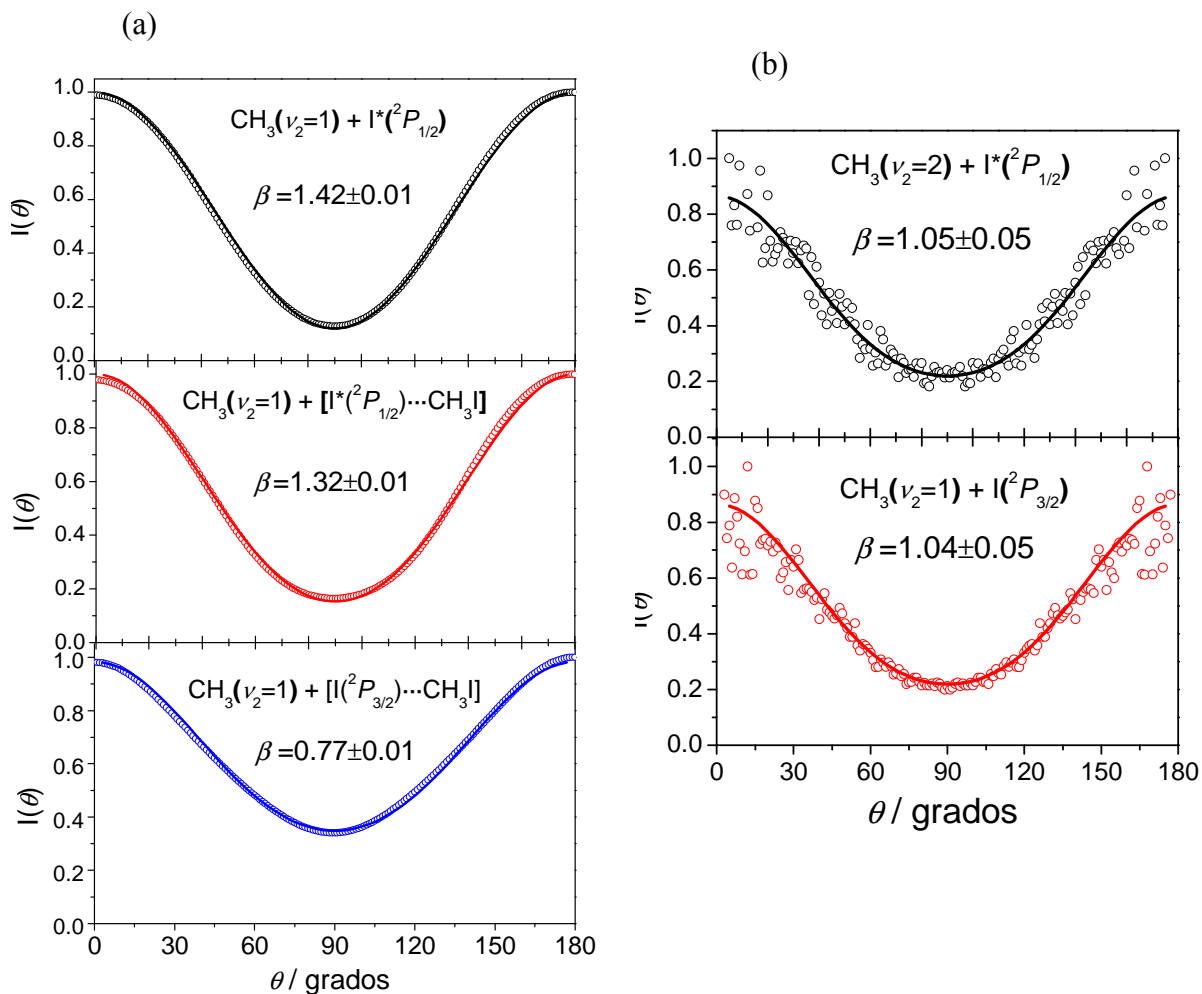
Al igual que en el Apartado anterior, la energía de dimerización obtenida a partir de la simulación de la distribución de energía cinética de la Figura 4.18 es de  $0.14 \pm 0.01$  eV,  $1130 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>. Esta energía de dimerización es muy similar a la obtenida en la detección resonante de CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ),  $1080 \pm 80$  cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.18.** Distribución de energía cinética de CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) en el centro de masas procedente de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A a 267.3 nm y detección a 329.5 nm por ionización REMPI (2+1). El tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda es de 4 ps. Las curvas de colores rojo, azul, magenta, y azul marino corresponden a las simulaciones de los picos asignados a cada canal (de izquierda a derecha), CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>),  $T_{rot}=220 \pm 50$  K; CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I];  $T_{rot}=330 \pm 50$  K; CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I],  $T_{rot}=280 \pm 60$  K; CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)  $T_{rot}=1200 \pm 150$  K. Estas simulaciones han sido obtenidas para una función experimental del cartógrafo de 0.078 eV.

Por razones obvias, no ha sido posible realizar este tipo de simulación para la distribución de energía cinética del CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) mostrada en la Figura 4.17.

La Figura 4.19 muestra las distribuciones angulares obtenidas por medio de la integración radial de los anillos observados en las imágenes anteriores. Los ajustes realizados de las distintas distribuciones angulares a la ecuación  $I(\theta) = (\sigma/4\pi)[1 + \beta P_2(\cos\theta)]$  han proporcionado los siguientes valores del parámetro de anisotropía cuando se detecta CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ):  $\beta = 1.42 \pm 0.04$ , para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) del monómero y  $\beta = 1.32 \pm 0.06$  y  $\beta = 0.77 \pm 0.01$ , para los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] del dímero, respectivamente. Cuando se detecta CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), los anillos anchos pueden corresponder a la contribución solapada de la fotodisociación del monómero y del dímero y por tanto los valores de  $\beta$  obtenidos son un promedio de ambas contribuciones. En todo caso, estos valores son  $\beta = 1.05 \pm 0.05$  y  $\beta = 1.04 \pm 0.05$  para los canales que correlacionan con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) y I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>), respectivamente



**Figura 4.19.** Distribuciones angulares de los fragmentos (a)  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ , para los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ ,  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}(^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$ , y (b)  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$ , para los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=2) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=2) + \text{I}(^2P_{3/2})$  procedentes de la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  a 267.3 nm. En este último caso, los correspondientes canales de fotodisociación del dímero pueden estar solapando. Los círculos son los valores experimentales y las curvas sólidas los ajustes. El valor de  $\beta$  encontrado en el ajuste para cada canal se indica en el centro de la correspondiente figura. Los errores de cada medida son los errores de ajuste de los datos experimentales. Las distribuciones experimentales de los paneles (b) están sacadas de las imágenes invertidas con el programa Basex.

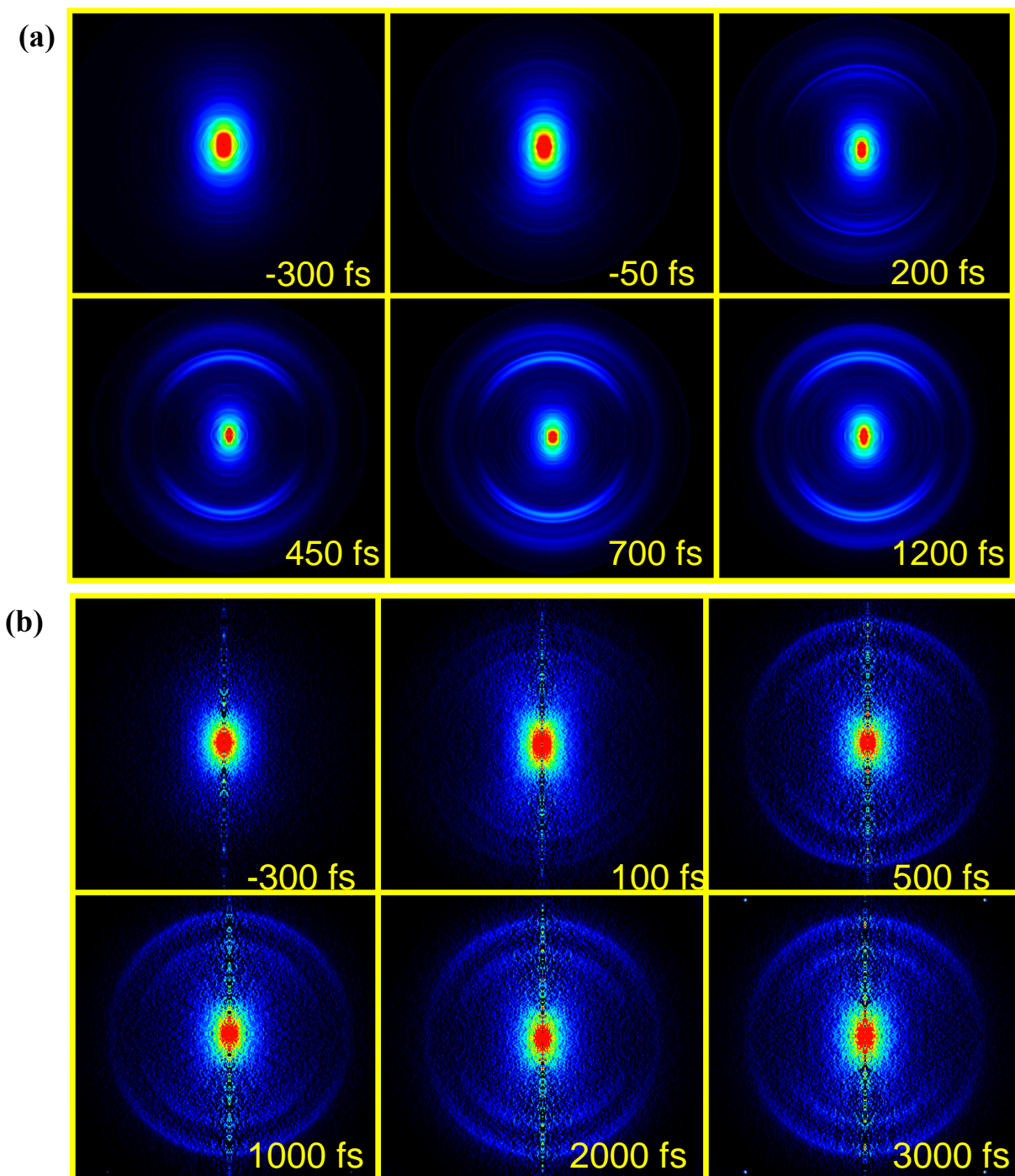
Los valores de  $\beta$  del canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  en condiciones de expansión de *cluster* son inferiores a los correspondientes medidos en el Apartado 3.2.2.2 (Figura 3.18) ya que este anillo presenta la influencia del canal  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$  muy próximo en energías cinéticas. En cuanto a los valores de  $\beta$  determinados para los canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + [\text{I}(^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$ , éstos son inferiores a los de los correspondientes canales  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  y  $\text{CH}_3(\nu_2=1) + \text{I}(^2P_{3/2})$  medidos en el Apartado 3.2.2.2 ( $\beta = 1.97 \pm 0.02$  para ambos), como sucedía en la determinación de  $\beta$  para  $\text{CH}_3(\nu=0)$  en la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Los valores del parámetro de anisotropía para  $\text{CH}_3(\nu_2=2)$  son inferiores a los determinados en el Apartado 3.2.2.2 ( $\beta = 1.78 \pm 0.03$  y

$\beta=1.78\pm0.03$   $1.65\pm0.03$  para los canales que correlacionan con  $I^*(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$ , respectivamente), debido a que los anillos detectados estén formados por CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) tanto de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I como de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>.

La Figura 4.20 muestra secuencias de imágenes correspondientes a fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) obtenidas en condiciones de formación de *clusters*. Ambas secuencias de imágenes han sido escogidas como representación de un experimento típico que consta de 80 imágenes tomadas en intervalos de 50 fs desde -500 fs hasta 3.5 ps de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Como en ocasiones anteriores, en la secuencia de imágenes de la Figura 4.20a, al tiempo de retraso de -300 fs sólo se distingue la señal de iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> procedentes de ionización disociativa. A -50 fs, se aprecia como comienzan a parecer primero los anillos de CH<sub>3</sub> procedentes de la fotodisociación de CH<sub>3</sub>I, y a media que avanza el tiempo de retraso, aparecen también los anillos procedentes de la fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. A un tiempo de retraso de 1.2 ps, el anillo del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] solapa totalmente con el anillo de canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). Nótese, como a +450 fs, aparece entre los anillos de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) un nuevo anillo que se desplaza hacia energías cinéticas menores con el tiempo de retraso, al igual que se observó en la detección de fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) en la Figura 4.13. Este canal deja de ser visible a 1200 fs. Igual que sucedía en el Apartado anterior, el origen de este anillo no ha podido ser identificado hasta este momento.

En la secuencia de imágenes de la Figura 4.20b, a tiempos relativamente cortos, de  $\approx 100$  fs, se aprecian dos anillos que se mantiene estables hasta los 500 fs de retraso. A partir de ese tiempo, se observa un aumento de la intensidad del anillo más externo, ensanchándose además hacia energías cinéticas menores. Se aprecia también una señal anisotrópica sin estructura intensa debida a iones CH<sub>3</sub><sup>+</sup> procedentes de procesos de ionización disociativa. Este aumento de intensidad del anillo externo puede deberse a la aparición del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] del dímero, que al igual que sucede para CH<sub>3</sub>( $\nu=0$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ), aparece solapado con el correspondiente canal de disociación del monómero. Sin embargo, no se distinguen cambios similares en la parte de las imágenes asociadas a la región del canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) que indiquen la presencia de fotodisociación del (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en correlación con [I(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I].





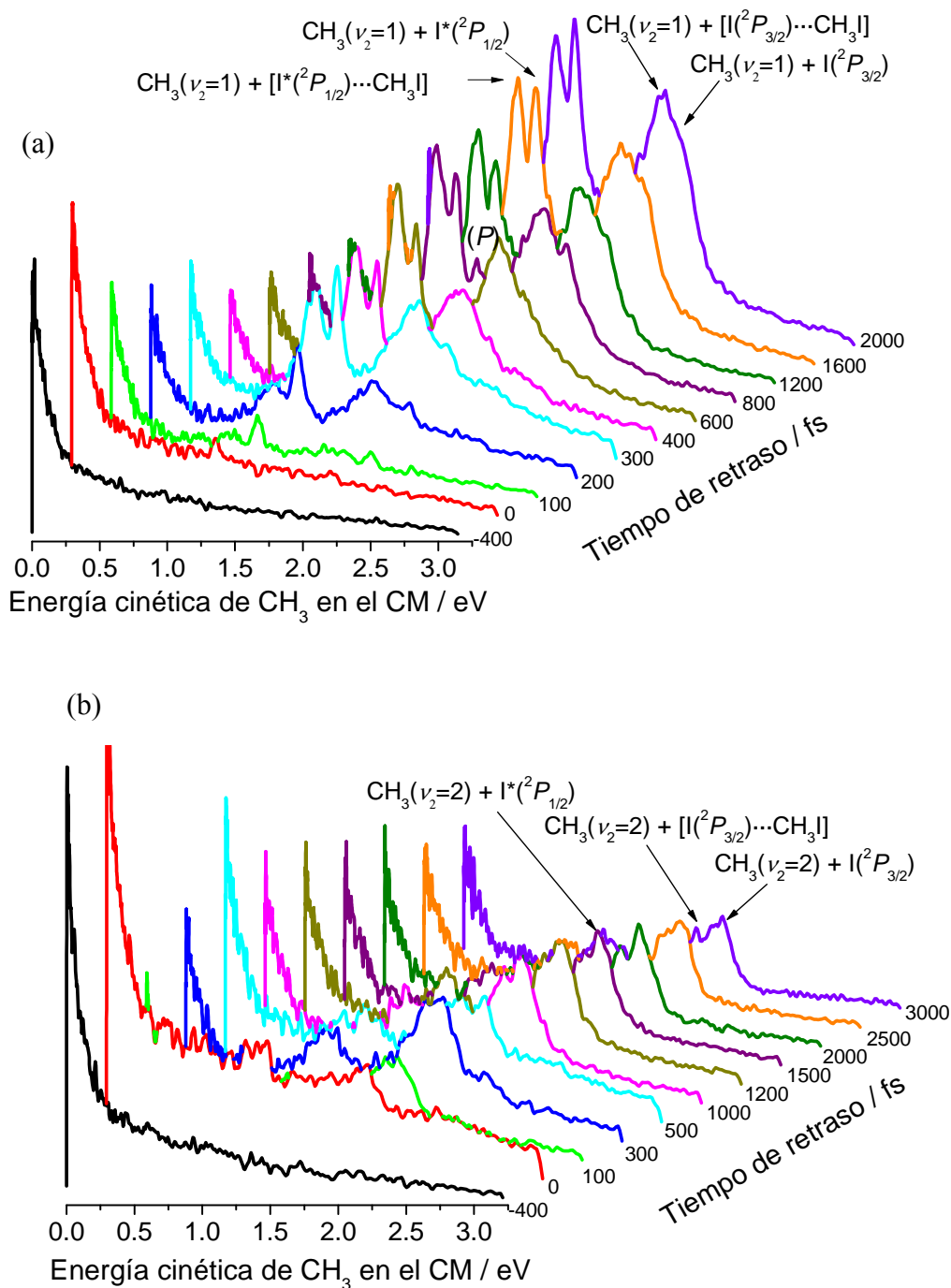
**Figura 4.20.** Secuencia de imágenes invertidas mediante el método pBasex para los fragmentos  $\text{CH}_3$  ( $v_2=1$ ) (a) y mediante el método Basex para los fragmentos  $\text{CH}_3$  ( $v_2=2$ ) (b) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente) para condiciones de expansión molecular de formación de clusters. Se puede apreciar como a medida que aumenta el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda aparecen los diferentes anillos de los correspondientes canales de fotodisociación.



Se han representado en la Figura 4.21 las distribuciones de energía cinética del fragmento CH<sub>3</sub> en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, para la ionización resonante a 329.5 nm y 325.8 nm. En la secuencia de distribuciones de energía cinética de la Figura 4.21a se aprecia primero la formación de los anillos correspondientes a los canales de la fotodisociación del monómero presente en la mezcla CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. A un tiempo de retraso de  $\approx 200$  fs empiezan a distinguirse los anillos asignados a la fotodisociación del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. El pico del canal que se desplaza en energías cinéticas, y que se ha designado como pico (*P*) en la Figura 4.21a, es distinguible a 800 fs, y deja de serlo a 1600 fs. En la Figura 4.21b se observa la evolución temporal de los picos de los canales asignados a CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I\*( $^2P_{1/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) del monómero. Al igual que ya se viera en la secuencia de imágenes de la Figura 4.20b, la aparición del canal del dímero CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I( $^2P_{3/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] se observa como un aumento de la intensidad del pico del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) desde  $\approx 500$  fs y ensanchamiento hacia energías cinéticas menores.

De la integración de los picos de las distribuciones de energía cinética a tiempos asintóticos es posible obtener el *ratio*  $([I\cdots CH_3I]/[I^*\cdots CH_3I])_{\nu_2=1}$ , siendo éste  $1.03\pm 0.04$ . Al igual que sucedía en la determinación de  $([I\cdots CH_3]/[I^*\cdots CH_3])_{\nu=0}$ , el valor del *ratio* asintótico para  $([I\cdots CH_3I]/[I^*\cdots CH_3I])_{\nu_2=1}$  es superior al *ratio*  $(I/I^*)_{\nu_2=1}$  obtenido en el Apartado 3.2.2.2 ( $(I/I^*)_{\nu_2=1}=0.45\pm 0.08$ ) hasta en un factor dos. No ha sido posible determinar la relación  $([I\cdots CH_3I]/[I^*\cdots CH_3I])_{\nu_2=2}$  asintótica del dímero, puesto que en la detección resonante del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) no se aprecia con claridad la aparición del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I\*( $^2P_{1/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>I] del dímero.

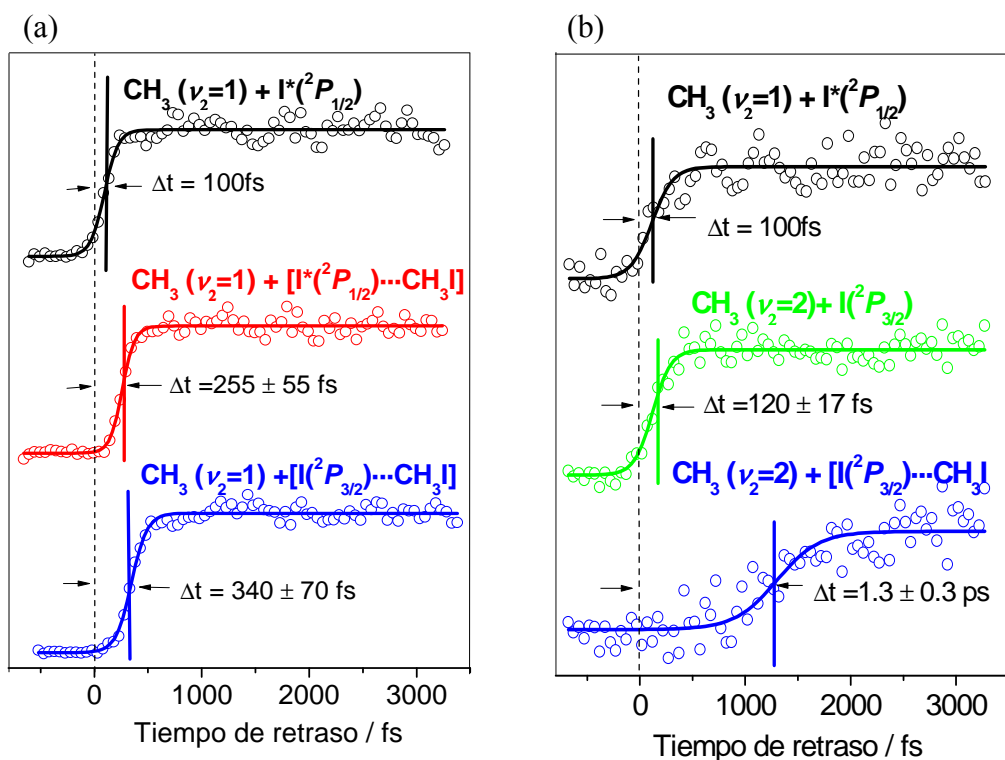
Al igual que se ha realizado en ocasiones anteriores, de la integración de los picos de las distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso es posible obtener los transitorios de los diferentes canales de fotodisociación detectados en estos experimentos. La Figura 4.22 muestra los transitorios de los canales de fotodisociación observados correspondientes a la detección de los fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ). La señal correspondiente a los canales que correlacionan con I( $^2P_{3/2}$ ) se ha integrado separando las contribuciones de los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I( $^2P_{3/2}$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I( $^2P_{3/2}$ ) $\cdots$ CH<sub>3</sub>]. Los transitorios experimentales de la Figura 4.22 han sido ajustados con sigmoides del Boltzmann con parámetros  $t_0$  y  $t_c$ .



**Figura 4.21.** Distribuciones de energía cinética en el CM de  $\text{CH}_3(v_2=1)$  (a) y  $\text{CH}_3(v_2=2)$  (b) en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda para condiciones de expansión de formación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Se encuentran asignados a cada pico los canales de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  y  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

Como puede verse en la Figura 4.22a, el canal más rápido cuando se detecta  $\text{CH}_3(v_2=1)$  es el canal  $\text{CH}_3(v_2=1) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$  del monómero, al que se le asigna un tiempo absoluto de 100 fs (véase la Apartado 3.2.2.2), seguido, 155 fs más tarde, por el canal del dímero  $\text{CH}_3(v_2=1) + [\text{I}^*(^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]$ ; finalmente el canal del dímero

CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)...CH<sub>3</sub>I] aparece 240 fs más retrasado que el primero de los canales. Al igual que sucediera en el Apartado 4.2.2, no se han realizado medidas de tiempo cero en estos experimentos; sin embargo, la detección del canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) del monómero permite referenciar el resto de canales detectados a dicho tiempo de reacción conocido, dando así los tiempo absolutos de reacción de, 255±55 fs para CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)...CH<sub>3</sub>I] y 340±70 fs para CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)...CH<sub>3</sub>I].



**Figura 4.22.** Transitorios del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) (a) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) (b) de cada uno de los canales observados en el proceso de fotodisociación en la banda A a 267.3 nm bajo condiciones de expansión de formación de clusters y detección REMPI (2+1) de los fragmentos CH<sub>3</sub> a 329.5 nm y 325.8 nm, respectivamente. Se ha tomado como tiempo de referencia el de los canales del monómero CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (a) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) (b), al cual se le ha asignado un tiempo de reacción de 100 fs (véase Capítulo 3). Los tiempos de retraso de las Figuras 4.16 a 4.22 están referenciados a este tiempo. Se indican los tiempos absolutos para los canales de fotodisociación medidos. Los valores que se indican en la figura corresponden a valores promedio de un conjunto de medias.

En la Figura 4.22b, que corresponde a los transitorios en los que se detecta CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), el canal más rápido es nuevamente el correspondiente a la fotodisociación del monómero CH<sub>3</sub>I y que correlaciona con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>). De igual modo, la medición de este canal ha permitido la determinación del tiempo de reacción absoluto del resto de canales detectados. Los parámetros de ajuste de las sigmoidales de Boltzmann han sido  $t_0=100$  fs para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) del monómero,  $t_0=120\pm17$  fs para el canal del monómero CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y, finalmente,  $t_0=1.3\pm0.3$  ps para el canal del dímero

CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)...CH<sub>3</sub>I]. Indicar que los transitorios de la Figura 4.22b se encuentran normalizados a sus valores máximos, como se ha venido haciendo a lo largo de este trabajo. Sin embargo, la relación existente entre los canales CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) del monómero y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)...CH<sub>3</sub>I] del dímero es de 3:1, detectándose ambos, como se ha visto en las Figuras 4.19 y 4.20 bajo el mismo anillo ancho. Los transitorios de ambos canales han podido ser diferenciados mediante resta de cada contribución a la integración total de dicho pico.

Las Tablas 4.5 y 4.6 recogen los resultados más relevantes encontrados en los experimentos de fotodisociación de CH<sub>3</sub>I/(CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> a 267.3 nm en el banda A con detección resonante de fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) y CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ), respectivamente.

	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=1$ )+I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=1$ )+ [I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )...CH <sub>3</sub> I]	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=1$ )+ [I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )...CH <sub>3</sub> I]
EC CH <sub>3</sub> en CM / eV	1.08	0.95	1.71
$t_0$ / fs	100	255±55	340±70
$t_c$ /fs	65±8	62±8	60±8
ratio (I/I*)	0.45±0.08*	1.03±0.04	
$\beta$ asintótico	1.48±0.08	1.31±0.05	0.77±0.06

\*Dato tomado de la Referencia [62]

**Tabla 4.5.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A a 267.3 nm, detectando el fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ) mediante REMPI (2+1) a 329.5 nm. EC: Energía cinética.

	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=2$ )+I*( <sup>2</sup> P <sub>1/2</sub> )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=2$ )+I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )	CH <sub>3</sub> ( $\nu_2=2$ )+ [I( <sup>2</sup> P <sub>3/2</sub> )...CH <sub>3</sub> I]
EC CH <sub>3</sub> en CM / eV	1.02 eV	1.86 eV	—
$t_0$ / fs	100	120±17	1300±300
$t_c$ /fs	130±30	90±30	230±100
ratio (I/I*)	1.48±0.21*		—
$\beta$ asintótico	1.07±0.08	1.03±0.07 <sup>†</sup>	

\*Dato tomado de la Referencia [62]

<sup>†</sup>Determinación de la anisotropía total del anillo observado en torno a 1.86 eV, por tanto con contribución de los canales del monómero y del dímero

**Tabla 4.6.** Resumen de los datos más relevantes obtenidos para el proceso de fotodisociación de (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> en la banda A a 267.3 nm, detectando del fragmento CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) mediante REMPI (2+1) a 325.8 nm.

## 4.4. Cartografía de velocidades con detección resonante del átomo de yodo

El estudio de la fotodisociación en tiempo real del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda *A* a la longitud de onda fija del láser de fotólisis (bombeo) de 267.3 nm se ha completado con experimentos en los que se han medido imágenes en condiciones de cartografía de velocidades con detección resonante de los fragmentos yodo, tanto es su estado fundamental,  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , como en su estado espín-órbita excitado,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ .

### 4.4.1. Detalles experimentales

Como ya se explicó en el Apartado 3.2.4 del Capítulo 3, y teniendo en cuenta las posibles transiciones REMPI de dos fotones de ambos estados espín-órbita de la Tabla 3.9, es posible seleccionar longitudes de onda del láser de sonda que, debido a su anchura espectral, permitan la ionización conjunta de ambos estados del yodo,  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , centrando el pulso láser de sonda a 304.5 nm, o la detección única de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , centrando el láser de ionización a 306.5 nm (véase la Figura 3.27 del Apartado 3.2.4.2).

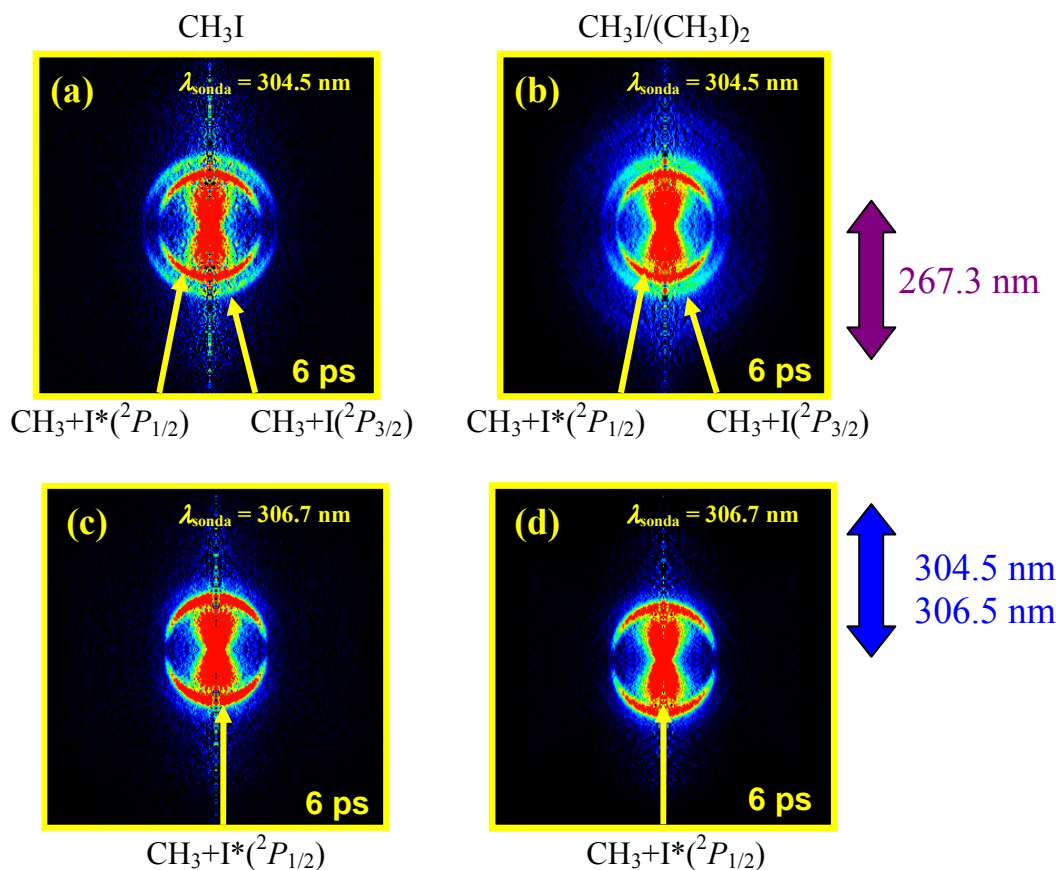
Las condiciones de expansión del haz molecular para estos experimentos, así como las condiciones de extracción de iones en el espectrómetro de tiempo de vuelo son las mismas que las detalladas en Apartados anteriores. Las disposiciones ópticas de solapamiento y enfoque de los pulsos láser de bombeo y sonda se encuentran descritas en el Apartado 3.2.1.1. La energía de los pulsos láser de bombeo de 267.3 nm empleada ha sido de  $<1 \mu\text{J/pulso}$  y la de los pulsos láser de sonda de 304.5 nm y 306.5 nm ha sido de  $\approx 2 \mu\text{J/pulso}$ . Estas energías fueron ajustadas de tal modo que se favoreciese la formación de iones  $\text{I}^+$  procedentes del proceso de bombeo y sonda, frente a los procesos de ionización disociativa causados por cada láser de manera independiente.

### 4.4.2. Resultados

La Figura 4.23 muestra imágenes de  $\text{I}^+$  invertidas mediante el método Basex\* obtenidas en distintas condiciones para un tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda de 6 ps. En los paneles (a) y (c) aparecen las imágenes medidas en condiciones de expansión de monómero con detección conjunta de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  a

\* A todas las imágenes de esta Sección se les ha aplicado la transformación matemática de inversión de Abel mediante el programa Basex ya que favorece la visualización de ciertos elementos que se irán resaltando a los largo de la misma.

304.5 nm y únicamente de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  a 306.5 nm, respectivamente, y en los paneles (b) y (d) las correspondientes imágenes medidas en condiciones de formación de *clusters*. Se ha aumentado el contraste de todas las imágenes, saturando en buena medida la zona de los anillos observados, para favorecer la visualización de la zona exterior de los anillos, por razones que se detallarán más adelante.

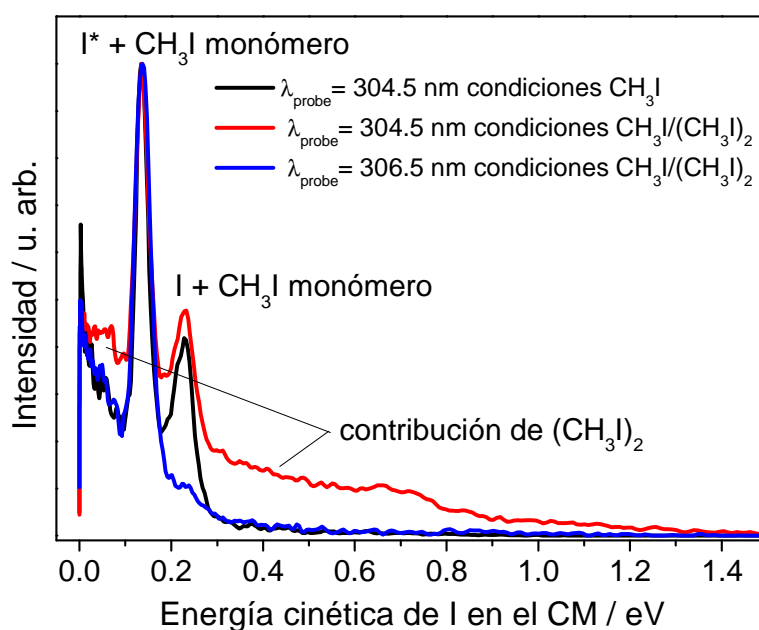


**Figura 4.23.** Imágenes invertidas mediante el programa Basex de los fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , medidas en condiciones de expansión de formación de monómeros, formados en la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda A a 267.3 nm y detectados mediante ionización resonante REMPI (2+1) a (a) 304.5 nm y (c) 306.5 nm y en condiciones de formación de clusters con detección a (b) 304.5 nm y (d) 306.5 nm. En las imágenes se indican los canales de fotodisociación correspondientes a los anillos observados. Las imágenes han sido tomadas a 6 ps de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Las flechas bidireccionales a la derecha de la figura indican la polarización de los láseres de bombeo y sonda.

Las imágenes obtenidas a la longitud de onda de sonda de 304.5 nm, tanto en condiciones de monómero como de *cluster*, presentan dos anillos anisotrópicos correspondientes a transiciones paralelas. Como ya se viera en la Sección 3.2.4.2, estos anillos pertenecen a los canales de fotodisociación  $\text{I}(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ , para el anillo más externo, y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ , para el más interno. Sin embargo, para la longitud de onda del

láser de sonda de 306.5 nm se observa un único anillo en ambas imágenes que corresponde al canal de fotodisociación que correlaciona con la formación de  $I^*(^2P_{1/2})$ . La imagen medida a 304.5 nm en condiciones de formación de *clusters* presenta además una componente anisotrópica ancha, que se extiende desde el centro de la imagen hasta zonas de energía cinética elevada, por encima de los anillos; esta componente se asigna a la aportación de la fotodisociación del dímero  $(CH_3I)_2$  a la imagen cuando se detectan simultáneamente  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ . Nótese, además, que esta componente está ausente en la imagen medida en condiciones de formación de *clusters*, pero detectando únicamente  $I^*(^2P_{1/2})$  a 306.5 nm.

La Figura 4.24 presenta las distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM obtenidas por integración angular de las imágenes de la Figura 4.23. Se ha omitido la distribución correspondiente a la imagen del panel (d) de dicha Figura, por claridad.

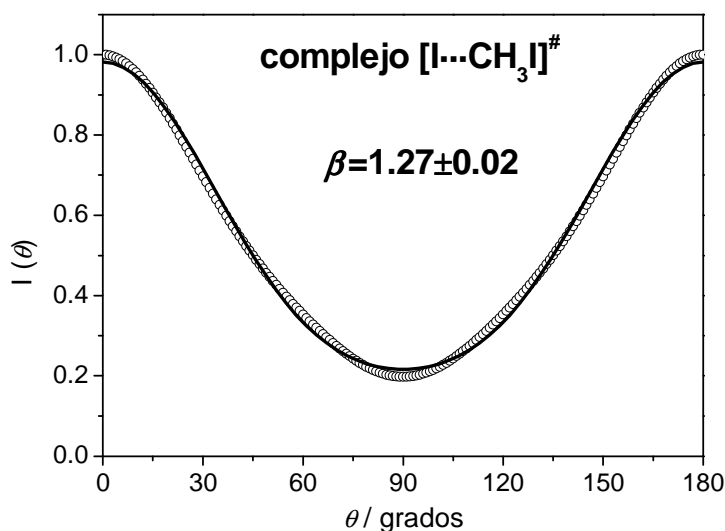


**Figura 4.24.** Distribución de energía cinética del fragmento I en el CM procedente de la fotodisociación de  $CH_3I$  (curva negra) y  $CH_3I/(CH_3I)_2$  (curvas azul y roja) en la banda A a 267.3 nm y detección a 304.5 nm (curvas negra y roja) y a 306.5 nm (curva azul) por REMPI (2+1). El tiempo de retraso entre los pulsos láser es de 6 ps. Las tres distribuciones de energía cinética se han normalizado para facilitar su comparación. Se indican en la figura las contribuciones correspondientes a la fotodisociación del monómero y del dímero.

En la Figura 4.24 se aprecia cómo el canal de fotodisociación  $I^*(^2P_{1/2})+CH_3$  del monómero (centrado a 0.14 eV) aparece idéntico para las tres distribuciones mostradas en la Figura, y el canal  $I(^2P_{3/2})+CH_3$  del monómero (centrado a 0.24 eV) aparece únicamente en las distribuciones de energía cinética obtenidas a  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$ . En la distribución de energía cinética para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$  obtenida en condiciones de formación de *clusters* se aprecia una contribución a energías cinéticas por debajo y por encima de los anillos que se

extiende desde 0 eV hasta 1.4 eV. Esta componente podría ser debida, en principio, a átomos de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  o  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . Sin embargo, en la distribución de energía cinética obtenida en las mismas condiciones de *clusters*, pero con  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm (ionización exclusiva de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ ), sólo se aprecia el anillo correspondiente al canal  $\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  del monómero y no se observa ninguna componente similar a la obtenida cuando se detectan ambos átomos de yodo. Por tanto, podemos asegurar que la contribución anisotrópica que se extiende a mayores energías cinéticas en la imagen de la Figura 4.23b procede únicamente de átomos de yodo en el estado fundamental,  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . Como se verá más adelante, esta componente se asigna a átomos de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  procedentes de la ruptura del complejo de van der Waals  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  formado tras la eliminación rápida de un primer fragmento  $\text{CH}_3$ . Desde este momento, a esta contribución se le designará como “complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ ” para facilitar su identificación.

Las distribuciones angulares de los átomos de yodo de los canales asociados a la fotodisociación del monómero se presentaron ya en el Capítulo 3. Por tanto, aquí se presentará únicamente la distribución angular de la contribución del complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  a 6 ps de retraso entre los pulsos láser; su representación frente al ángulo junto con el ajuste obtenido se muestran en la Figura 4.25, donde los círculos son los datos experimentales y la línea continua el ajuste. La distribución angular de esta Figura se corresponde con la región de energías cinéticas desde 0.3 eV hasta 0.8 eV de la Figura 4.24. Dicho ajuste proporciona un valor del parámetro de anisotropía de  $\beta=1.27\pm0.02$ .



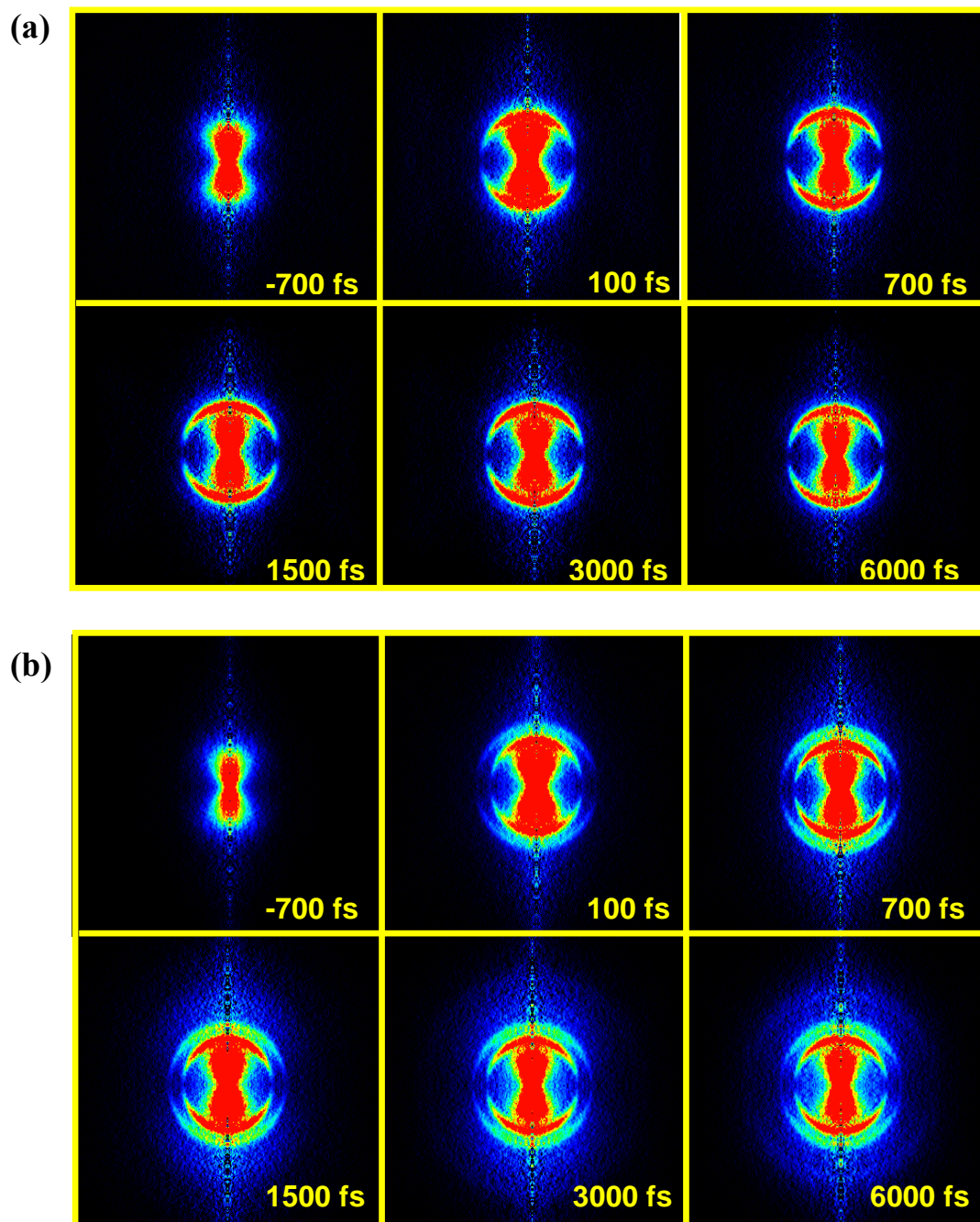
**Figura 4.25.** Distribución angular experimental (círculos) de átomos de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  procedentes de la ruptura del complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  obtenido en el proceso de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  a 267.3 nm y longitud de onda de sonda de 304.5 nm. La distribución experimental ha sido ajustada (curva sólida) con la ecuación habitual, obteniéndose un valor de  $\beta=1.27\pm0.02$ , siendo el error indicado el error del ajuste.



A continuación, en la Figura 4.26 se muestran dos secuencias de imágenes invertidas en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda (306.5 nm y 304.5 nm, respectivamente), para la fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Se muestran dos secuencias de seis imágenes cada una escogidas de dos experimentos típicos que constan de 80 imágenes tomadas en intervalos de 125 fs cubriendo desde -1000 fs hasta 9000 fs. Se ha aumentado el contraste de las imágenes, aún saturando las zonas donde aparecen los anillos anisotrópicos, para favorecer la visualización de las componentes de la fotodisociación del dímero.

En la Figura 4.26a, para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm, la imagen correspondiente a un tiempo de retraso negativo de -700 fs muestra únicamente una señal de iones  $\text{I}^+$  en el centro en forma de dos lóbulos que se dirigen en la dirección de polarización lineal de los láseres de bombeo y sonda. La intensidad de esta señal de iones aumenta a medida que aumenta el tiempo de retraso, alcanzando un máximo en torno a  $\approx 100$  fs. Tras este máximo, la señal disminuye de nuevo a tiempos de retraso mayores hasta alcanzar el mismo nivel de intensidad que al inicio; por tanto, estos iones  $\text{I}^+$  con baja energía cinética presentan un claro efecto bombeo-sonda en torno a tiempo cero. Por otra parte, el anillo característico de la fotodisociación del monómero correspondiente al canal  $\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$ , que empieza a ser visible a  $\approx 100$  fs, está completamente formado a tiempos de retraso de  $\approx 700$  fs, en la secuencia de imágenes mostradas. A partir de este tiempo no se experimentan cambios apreciables en las imágenes de la secuencia.

La Figura 4.26b corresponde a la secuencia de imágenes medidas a  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm y, por tanto, con detección simultánea de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . En este caso, aparte de la señal de  $\text{I}^+$  a bajas energías cinéticas en forma de lóbulos que presenta efecto bombeo-sonda, aparecen los dos anillos anisotrópicos de los canales de fotodisociación del monómero,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  y  $\text{I}(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ , de forma que éstos empiezan a ser apreciables a tiempos de retraso de  $\approx 100$  fs, alcanzando su máxima intensidad a  $\approx 700$  fs. Adicionalmente, y esta es la contribución de mayor interés, es posible distinguir la aparición de la componente asignada a la descomposición del complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  a partir de  $\approx 700$  fs y cómo su extensión en energías cinéticas cambia con el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Por último, se aprecia, ya a 3 ps, la aparición de un canal caracterizado por el hecho de que su energía cinética varía con el tiempo de retraso.

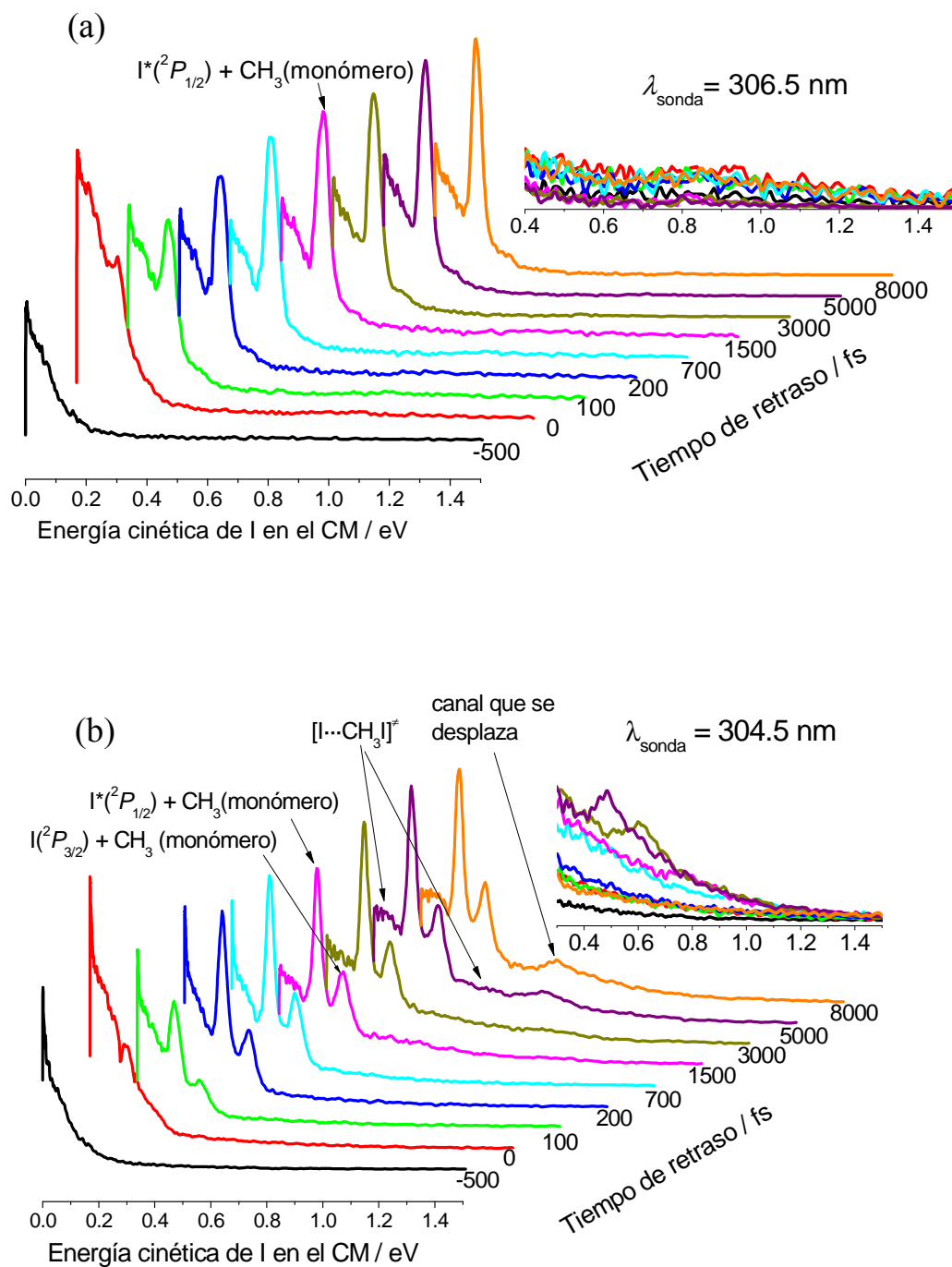


**Figura 4.26.** Secuencias de imágenes invertidas mediante el método Basex de (a)  $I^*(^2P_{1/2})$  con  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5 \text{ nm}$  y (b)  $I(^2P_{3/2})/I^*(^2P_{1/2})$  con  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5 \text{ nm}$ , en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo (267.3 nm) y sonda en condiciones de expansión de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Como puede apreciarse, a medida que el tiempo de retraso se hace más positivo comienzan a aparecer los anillos anisotrópicos característicos del proceso de fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  y, más retrasada, aparece en la secuencia de imágenes (b) la componente asignada a la evolución del complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  procedente de la disociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Se ha aumentado el contraste de las imágenes en ambas secuencias para favorecer la visualización de la componente de la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

La Figura 4.27 muestra dos secuencias de distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, obtenidas por integración angular de las imágenes de las secuencias mostradas en la Figura 4.25, tanto para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm (detección de  $I^*(^2P_{1/2})$ ) como para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (detección simultánea de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ ). En las distribuciones de energía cinética de la Figura 4.27a ( $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm y detección de  $I^*(^2P_{1/2})$ ) se aprecia lo que ya se apuntó en la secuencia de imágenes de la Figura 4.26a; en primer lugar, en las proximidades de tiempo cero se da un incremento en intensidad de la contribución de energías cinéticas bajas que tiene lugar aproximadamente durante el solapamiento temporal de los pulsos láser de bombeo y sonda. Se distingue también la rápida evolución del pico del canal  $I^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  correspondiente a la fotodisociación del monómero. A partir de 700 fs no se aprecian, sin embargo, más cambios en las distribuciones de energía cinética, como puede verse en la zona ampliada de la Figura para energías cinéticas en el intervalo 0.4-1.4 eV. Las distribuciones de la Figura 4.27b muestran también un incremento y disminución de intensidad en la zona de energías cinéticas bajas para tiempos de retraso en torno a tiempo cero. Así mismo, se distingue la evolución temporal de los picos bien definidos de los canales  $I^*(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  y  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$  de la fotodisociación del monómero. Sin embargo, como diferencia más significativa respecto de las distribuciones de la Figura 4.27a, para tiempos de retraso en la zona de 700 fs a 1.5 ps, aparece la componente asignada a la ruptura del complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , que se extiende desde la zona de bajas energías cinéticas hasta energías cinéticas tan altas como 1.4 eV. En la Figura se muestra una ampliación de la zona de energía cinética a partir de 0.3 eV, donde se observa cómo aumenta la intensidad de esta componente al aumentar el tiempo de retraso, alcanzando un valor constante a  $\approx 1.5$  ps. Finalmente, se aprecia en la zona de tiempos de retraso entre 3 ps y 5 ps un pico correspondiente al anillo de las imágenes cuya posición (energía cinética) evoluciona hacia energías cinéticas menores a medida que aumenta el tiempo de retraso.

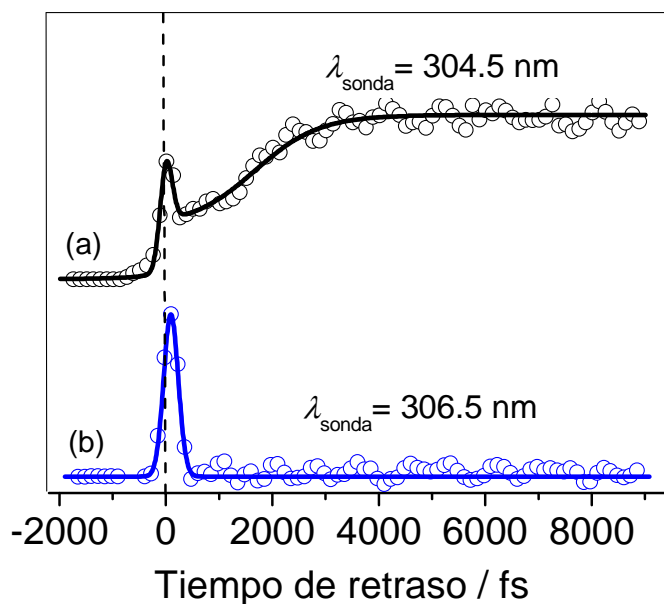
Con el fin de obtener la evolución temporal (transitorios) de cada componente de las distribuciones de energía cinética mostradas en la Figura 4.27, se han llevado a cabo dos tipos de análisis de datos que han conducido a resultados muy similares.

En primer lugar, se ha llevado a cabo un análisis centrado en los picos correspondientes a la disociación del monómero y en la consideración del resto de componentes de las imágenes que no pertenecen al monómero como una señal global. Se ha descontado la contribución de los anillos pertenecientes a la fotodisociación del monómero de las imágenes de I, y se ha integrado el resto de la distribución de energías cinéticas en función del tiempo de retraso.



**Figura 4.27.** Distribuciones de energía cinética del fragmento I en el CM en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda para condiciones de expansión de formación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$ , con longitud de onda del láser de sonda de (a) 306.5 nm y (b) 304.5 nm. Se encuentran asignadas en cada figura las distintas contribuciones de la fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  y del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Se muestran ampliaciones correspondientes a las zonas de energía cinética entre 0.3 eV y 1.4 eV.

La Figura 4.28 muestra los transitorios de éstas componentes tanto para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm como para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm. Como puede observarse en la Figura 4.28b, para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.7$  nm, donde únicamente se detecta  $I(^2P_{1/2})$ , sólo se observa el comportamiento temporal de la componente de energías cinéticas bajas a tiempo cercano a tiempo cero, como ya se anunció a la vista de los resultados observados en la secuencia de distribuciones de energía cinética de la Figura 4.27b. Sin embargo, en la Figura 4.28a para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm, a la cual se detectan conjuntamente  $I(^2P_{1/2})$  y  $I(^2P_{3/2})$ , además de la componente cercana a tiempo cero procedente de la región de energías cinéticas bajas, se observa la componente asignada al complejo  $[I\cdots CH_3I]^{\ddagger}$ .



**Figura 4.28:** Transitorios del radical I bajo condiciones de expansión de formación de  $CH_3I/(CH_3I)_2$  en el proceso de fotodisociación en la banda A a 267.5 nm y sintonización resonante a (a) 304.5 nm y (b) 306.7 nm. En círculos se representan los resultados experimentales y en líneas sólidas los ajustes.

El transitorio de la Figura 4.28a ha sido ajustado mediante la convolución de la señal de correlación cruzada de los pulsos láser con anchura  $\omega=220\pm20$  fs y una función molecular compuesta por la suma de una función de decaimiento exponencial y dos funciones sigmoidales de Boltzmann

$$S = Ae^{-t/\tau} + B \left[ S_f^1 + (S_0^1 - S_f^1) / \left( 1 + e^{-(t-t_0^1)/t_c^1} \right) \right] + C \left[ S_f^2 + (S_0^2 - S_f^2) / \left( 1 + e^{-(t-t_0^2)/t_c^2} \right) \right] \quad (4.5)$$

donde la constante de tiempo de la función de decaimiento exponencial, se ha ajustado a  $\tau=30\pm20$  fs, los parámetros de la primera sigmoide son  $t_c^1=30\pm10$  fs y  $t_0^1=50\pm10$  fs y para la segunda de las sigmoidales,  $t_c^2=600\pm100$  fs y  $t_0^2=1600\pm100$  fs.

Así mismo, el transitorio de la Figura 4.28b ha sido ajustado a la convolución de la señal de correlación cruzada de los pulsos láser con anchura  $\omega=220\pm20$  fs y una función de decaimiento exponencial,  $S = Ae^{-t/\tau}$ , donde  $\tau=30\pm10$  fs.

En segundo lugar, dada la complejidad de las distribuciones de energía cinética del fragmento I obtenidas en condiciones de formación de *clusters*, se ha procedido a realizar un análisis de las mismas basado en un ajuste por mínimos cuadrados global (en tiempo y en velocidades o píxeles) considerando distintas funciones para las distintas componentes observadas\*. El ajuste se ha realizado a partir de las distribuciones en píxeles y, por tanto, las distintas componentes vienen representadas por distribuciones de velocidad en función del tiempo de retraso.

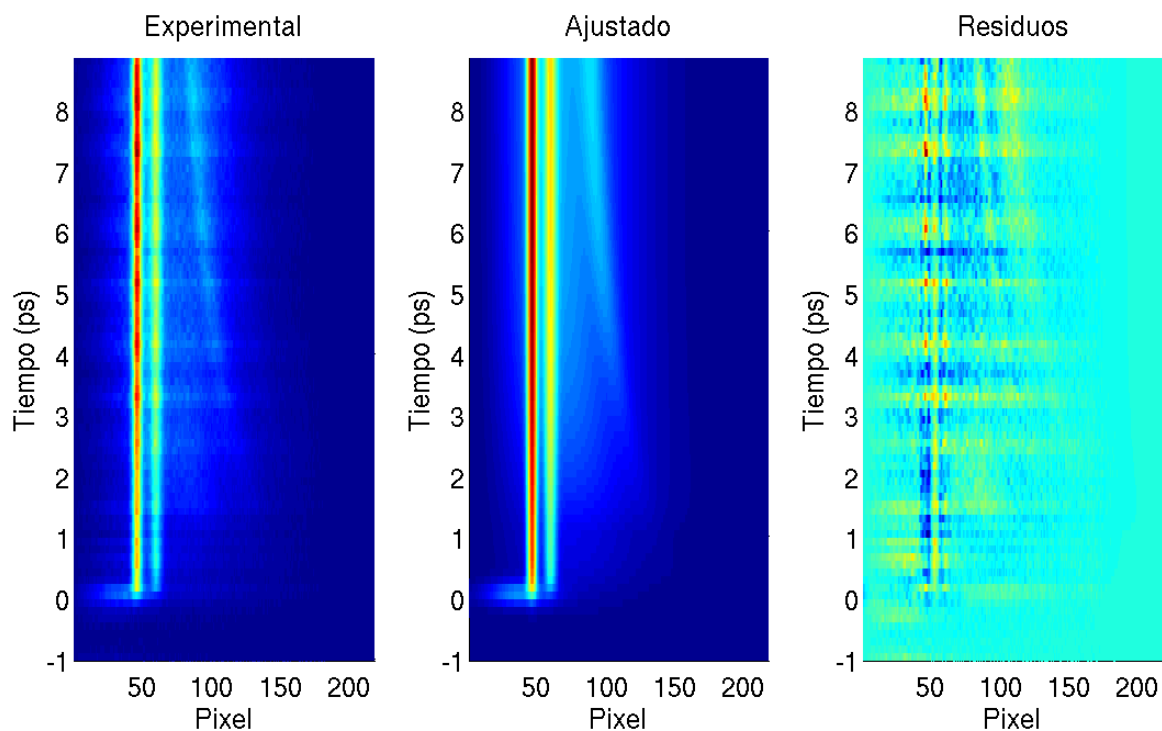
La Figura 4.29a muestra una representación en forma de mapa de contorno de la distribución experimental medida en píxeles en función del tiempo de retraso para un experimento realizado en condiciones de formación de *clusters* y  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (detección simultánea de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I(^2P_{1/2})$ ). En esta representación se pueden apreciar las distintas componentes y cómo éstas evolucionan con el tiempo. Las dos líneas verticales que aparecen en la zona en torno al píxel  $\approx 50$  corresponden a los canales de fotodisociación del monómero,  $I(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  y  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ . La zona en torno a tiempo cero y que se extiende desde 0 hasta  $\approx 70$  píxeles corresponde a los iones  $I^+$  que aparecen en el centro de las imágenes de la Figura 4.26b y que presentan efecto bombeo-sonda. Adicionalmente, se aprecia una señal de iones  $I^+$  de fondo, más débil, que se extiende desde 0 hasta  $\approx 150$  píxeles y sobre la que está montada otra señal de iones  $I^+$  cuya posición en píxeles va variando a medida que aumenta el tiempo de retraso en la zona entre 100 y 150 píxeles. Además, la señal de fondo presenta a su vez dos zonas, siendo la primera la que se extiende desde tiempo cero hasta  $\approx 1$  ps.

Para realizar el ajuste por mínimos cuadrados global, las componentes procedentes de la fotodisociación del monómero, es decir, los canales  $I(^2P_{1/2})+\text{CH}_3$  y  $I(^2P_{3/2})+\text{CH}_3$ , han sido representadas por medio de funciones gaussianas. Estas funciones han sido multiplicadas por una función sigmoideal de Boltzmann dependiente del tiempo, que representa el comportamiento temporal de dichas componentes con el tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. La componente correspondiente al canal de fotodisociación cuya energía cinética cambia al aumentar el tiempo de retardo se ha simulado mediante una función gaussiana dependiente de la velocidad y del tiempo de la forma

$$S = A \exp \left[ \left( \frac{px - px_0 (1 - B e^{-t/\tau})}{\Delta px} \right)^2 \right] \times C \left( \frac{1}{\left( 1 + e^{(t-t_0)/t_c} \right)} \right) \quad (4.6)$$

\* Estos ajustes han sido realizados con el software desarrollado por el Dr. Vincent Lorient.

donde el primer término de la ecuación define la función gaussiana que se desplaza en energías cinéticas, donde  $px$  es el valor del máximo de la función gaussiana para cada tiempo,  $px_0$  es el valor que alcanza dicho máximo al final del desplazamiento y  $\tau$  es la constante de tiempo que define el movimiento en energías cinéticas del pico que se desplaza; el segundo término representa la función sigmoideal de Boltzmann que define el transitorio del canal que se desplaza en velocidades, siendo  $t_0$  y  $t_c$  los parámetros de la sigmoideal.



**Figura 4.29.** Mapas de contorno que representan la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de velocidad (en píxeles) del fragmento I obtenidas en condiciones de expansión de formación de  $\text{CH}_3\text{I}/(\text{CH}_3\text{I})_2$  con longitud de onda del láser de sonda de 304.5 nm. (a) Datos experimentales. (b) Resultado del ajuste por mínimos cuadrados global. (c) Residuos correspondientes a la diferencia entre los resultados experimentales y ajustados.

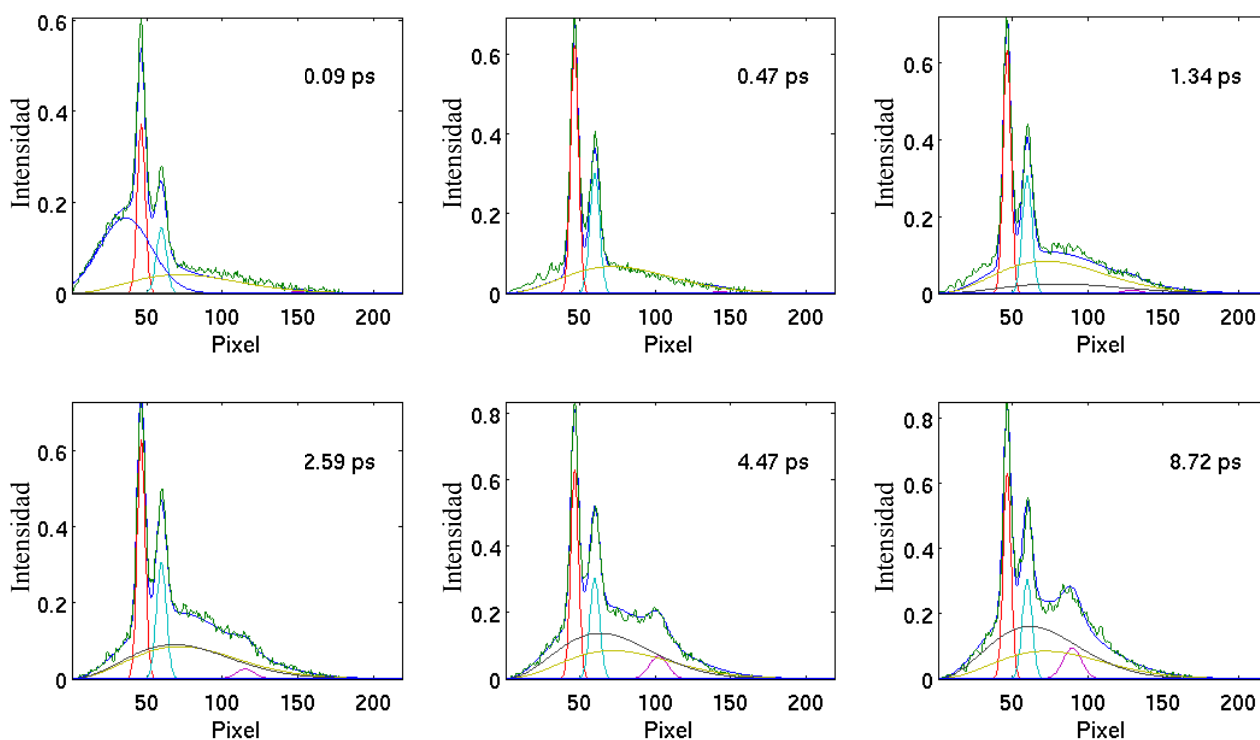
Dadas la características de las contribuciones atribuidas al complejo  $[\text{I} \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , éstas se han modelado por medio de distribuciones de Maxwell-Boltzmann en velocidades,  $D_{M-B} \propto v^2 \cdot e^{-Kv^2}$ , donde  $v$  es la velocidad de los fragmentos I y  $K$  es una constante dependiente de la masa de los fragmentos y la temperatura. Guiados por el comportamiento observado en la Figura 4.29a, se ha permitido que una de las distribuciones de Maxwell-Boltzmann (la que corresponde a la señal de fondo de la zona que aparece a tiempos mayores) tenga la libertad de desplazar ligeramente su máximo con el tiempo. Sólo de esa manera ha sido posible obtener un buen ajuste de los resultados experimentales. El comportamiento temporal de las distribuciones de Maxwell-Boltzmann con el tiempo de retraso ha sido representado mediante una función sigmoideal de Boltzmann para la distribución de Maxwell-Boltzmann que no se desplaza en velocidades,



y mediante una función exponencial creciente para la que sí lo hace. El comportamiento temporal de cada contribución ha sido convolucionado siempre con la correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda, con una anchura a mitad de altura de 250 fs.

El ajuste por mínimos cuadrados global se realiza construyendo un vector que incluye las distribuciones en píxeles medidas a los distintos tiempos de retraso. Cada componente del vector (píxel-tiempo) así construido se ajusta a un total de 37 parámetros (los correspondientes a las contribuciones descritas anteriormente y su evolución temporal). Una vez obtenidos los parámetros de ajuste para cada componente del vector, se reconstruye el mapa de contorno de la distribución de velocidades frente al tiempo de retraso del ajuste por mínimos cuadrados. Dicho mapa de contorno se presenta en la Figura 4.29b. Los residuos (diferencia entre experimento y ajuste) se muestran en el mapa de contorno de la Figura 4.29c.

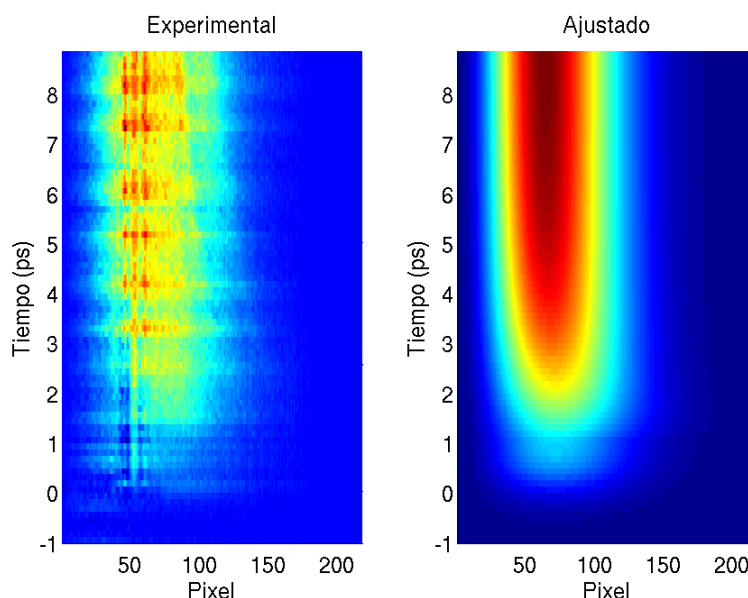
La Figura 4.30 muestra una secuencia temporal de distribuciones experimentales en píxeles y las curvas de ajuste por mínimos cuadrados correspondientes a las distintas contribuciones representadas por funciones gaussianas o de Maxwell-Boltzmann.



**Figura 4.30.** Secuencia de distribuciones de velocidad (en píxeles) experimentales del fragmento  $I$  para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm. Aparecen las curvas de ajuste por mínimos cuadrados que representan las distintas contribuciones mencionadas en el texto.



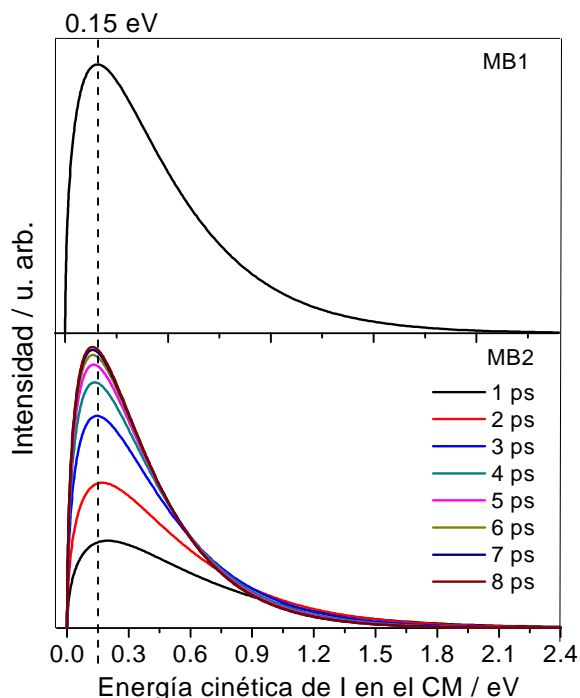
Con este tipo de análisis es posible separar y estudiar cada una de las contribuciones a la distribución de velocidades de manera independiente. La Figura 4.31 muestra los mapas de contorno experimental y ajustado en los que se han sustraído las contribuciones correspondientes a la fotodisociación del monómero y al canal cuya energía cinética varía con el tiempo de retraso, quedando únicamente el fondo mencionado anteriormente y que se atribuye al complejo  $[I\cdots CH_3I]^{\ddagger}$ .



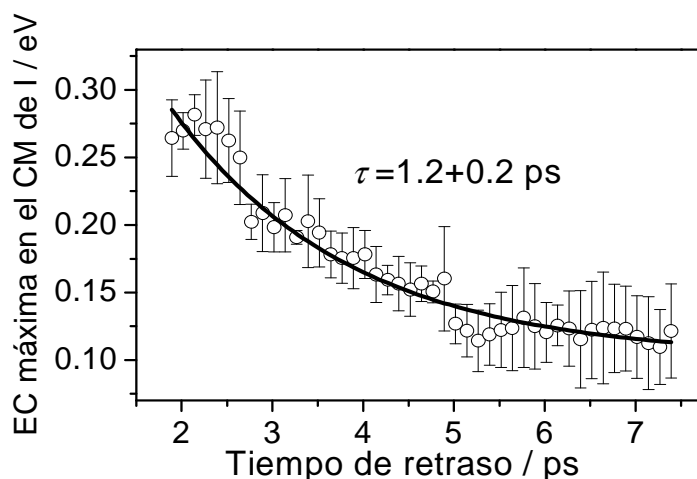
**Figura 4.31.** Mapa de contorno que representa la evolución con el tiempo de retraso de las distribuciones de velocidad (en píxeles) del fragmento I obtenidas en condiciones de expansión de formación de  $CH_3I/(CH_3I)_2$  con longitud de onda del láser de sonda de 304.5 nm. En este caso se han sustraído todas las contribuciones de la Figura 4.29 representadas por gaussianas, dejando únicamente la señal del fondo, atribuida a la evolución temporal del complejo  $[I\cdots CH_3I]^{\ddagger}$  procedente de la disociación del dímero  $(CH_3I)_2$ . (a) Datos experimentales. (b) Resultado del ajuste por mínimos cuadrados global.

La Figura 4.32 muestra las distribuciones de Maxwell-Boltzmann, en función de la energía cinética, procedentes del ajuste por mínimos cuadrados global para diferentes tiempos de retraso, obtenidas a partir de las correspondientes distribuciones de velocidad (en píxeles). En el panel superior aparecen las distribuciones de Maxwell-Boltzmann cuyo máximo no depende del tiempo de retraso (de ahora en adelante, MB1) y en el panel inferior aquella cuyo máximo varía ligeramente con éste (MB2), para tiempos de retraso entre 1 ps y 9 ps. En esta Figura, se observa, no sólo cómo el máximo de MB2 se desplaza ligeramente con el tiempo hacia energías cinéticas mayores, sino que además, su intensidad crece hasta 6 ps permaneciendo constante a tiempos de retraso mayores. La distribución MB1 aparece centrada a 0.15 eV, mientras que la distribución MB2 se desplaza desde  $\approx 0.25$  eV hasta  $\approx 0.12$  eV. Con el fin de observar en detalle este comportamiento, la Figura 4.33 muestra la variación del máximo de la distribución MB2 con el tiempo de retraso. Como puede verse, la distribución MB2 aparece a  $\approx 1$  ps con su

máximo a  $\approx 0.28$  y alcanza un valor constante en torno a 6 ps, estando su máximo a  $\approx 0.12$  eV. Ajustando este desplazamiento a una exponencial decreciente, la constante de tiempo del desplazamiento es de  $\tau = 1.2 \pm 0.2$  ps.

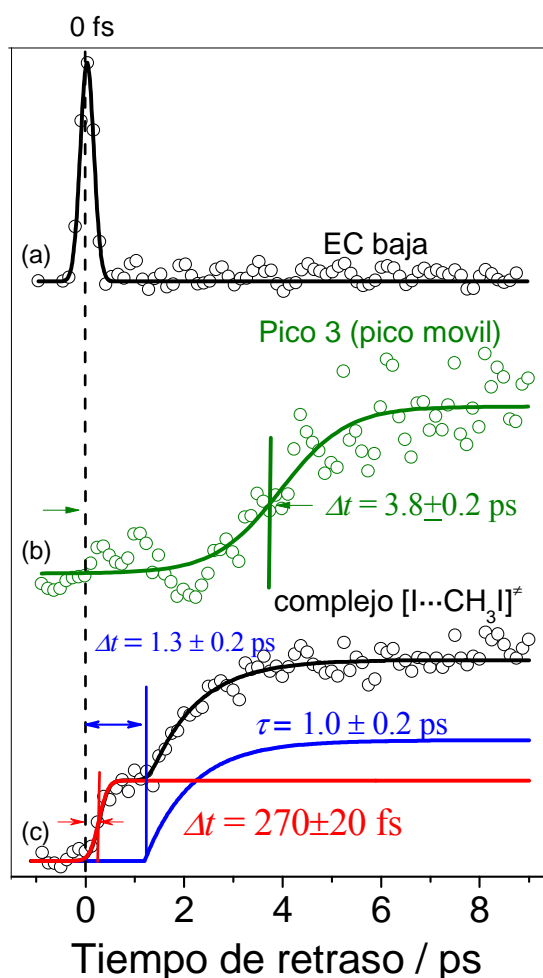


**Figura 4.32.** Distribuciones de Maxwell-Boltzmann en función de la energía cinética del fragmento I en el CM obtenidas del ajuste por mínimos cuadrados global mencionado en el texto correspondiente a las contribuciones mostradas en la Figura 4.31 atribuidas a la evolución temporal del complejo  $[\text{I} \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  procedente de la disociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . La posición del máximo de MB1 (panel superior) es independiente del tiempo de retraso, mientras que la posición del máximo de MB2 (panel inferior) varía ligeramente con el tiempo de retraso.



**Figura 4.33.** Representación del valor del máximo de la distribución MB2 en función del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda. Las barras de error de cada punto corresponden a la desviación estándar de varios conjuntos de medidas de imágenes. Los datos experimentales se han ajustado a una función de decaimiento exponencial con una constante de tiempo de  $1.2 \pm 0.2$  ps. EC: Energía cinética.

El ajuste por mínimos cuadrados global ha permitido analizar el comportamiento temporal (transitorio) de cada componente de energía cinética a través de la obtención de la señal correspondiente a cada canal por sustracción de la señal total de la curva que contiene el ajuste a todas las demás componentes. La Figura 4.34 muestra los transitorios obtenidos para las distintas contribuciones atribuibles a los *clusters*, no mostrándose los correspondientes transitorios de los fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  procedentes de la fotodisociación del monómero, por ser similares a los obtenidos en la Sección 3.2.4 del Capítulo 3. Los transitorios que aparecen en la Figura 4.34 corresponden a los experimentos realizados en condiciones de formación de *clusters* con  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm.



**Figura 4.34.** Transitorios del fragmento I bajo condiciones de expansión de formación de  $CH_3I/(CH_3I)_2$  en el proceso de fotodisociación en la banda A a 267.5 nm y ionización resonante a 304.5 nm. Los círculos representan los resultados experimentales y las líneas sólidas los ajustes. (a) Transitorio de la región de energía cinéticas bajas de las imágenes, (b) transitorio del cuya energía cinética varía con el tiempo de retraso y (c) transitorio del complejo  $[CH_3I \cdots I]^\ddagger$ . Para éste último se representan también los transitorios ajustados para las componentes MB1 (línea roja) y MB2 (línea azul). Se indican los tiempos absolutos para (b) y (c) con respecto a la referencia temporal tomada con (a). EC: Energía cinética.

Por las mismas razones indicadas en la Sección 3.2.4 del Capítulo 3 de este trabajo, no se han podido realizar medidas simultáneas del transitorio del ión CH<sub>3</sub>I<sup>+</sup> para la determinación del tiempo cero. Así, al igual que se hiciera en el Apartado 3.2.4.2, se ha integrado la región de bajas energías cinéticas de la distribución de velocidades del fragmento I en el CM y su transitorio, que aparece en la Figura 4.34a, se ha empleado para definir el tiempo cero. Como puede ver se en las secuencias de distribuciones de energía cinética de la Figura 4.27 y en los transitorios de la Figura 4.28, la región de energías cinéticas bajas presenta un comportamiento temporal similar tanto para  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm como para  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm. El transitorio de la Figura 4.34a ha sido ajustado por medio de una función de decaimiento exponencial convolucionada con la correlación cruzada de los pulsos láser de bombeo y sonda ( $\omega=220\pm30$  fs), siendo la constante de tiempo obtenida  $\tau=40\pm20$  fs. Sin embargo, el paso temporal elegido en estos experimentos para cubrir regiones temporales de varios picosegundos no es el adecuado para el estudio de procesos muy rápidos, no pudiendo resolverse éstos de forma precisa. En los experimentos que aquí se muestran el paso temporal ha sido de 125 fs/paso, mientras que en los transitorios de la Figura 3.33 de la Sección 3.2.4.2, este paso temporal fue de 50 fs/paso. Por este motivo, la constante de tiempo encontrada en el ajuste de este proceso es sensiblemente más baja que la encontrada para los transitorios de la Figura 3.33 (que fue de  $\approx 100$  fs). Por tanto, dado que no disponemos de resolución temporal suficiente en este transitorio, si sitúa el tiempo cero 75 fs antes del máximo de éste transitorio, de acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 3.33 de la Sección 3.2.4.2. Se ha aplicado esta referencia temporal desde la Figura 4.23 hasta la Figura 4.34.

El transitorio del canal cuya energía cinética depende del tiempo de retraso se muestra en la Figura 4.34b y ha sido ajustado por medio de una función sigmoideal de Boltzmann. Como puede verse, la aparición de este canal esta retrasada  $\approx 4$  ps, encontrando como parámetros de ajuste de la función sigmoideal  $t_0=3.8\pm0.2$  ps y  $t_c=660\pm300$  fs.

El transitorio atribuido a la evolución del complejo [I $\cdots$ CH<sub>3</sub>I]<sup>‡</sup> presenta dos componentes asociadas a las dos distribuciones de Maxwell-Boltzmann representadas en la Figura 4.32. Como ya se indicó anteriormente, el transitorio está formado por una primera componente rápida, representada por medio de una función sigmoideal de Boltzmann y la distribución MB1, y una segunda componente, más lenta y retrasada un cierto tiempo con respecto a la primera, representada por medio de una función exponencial creciente y la distribución MB2. La función total del transitorio del complejo [I $\cdots$ CH<sub>3</sub>I]<sup>‡</sup> será por tanto la suma de estas dos componente temporales

$$S = A \frac{1}{1 + e^{[(t-t_0)/t_c]}} + B(1 - e^{-t/\tau}) \quad (4.7)$$

siendo,  $A$  y  $B$  las amplitudes de cada componente,  $t_0$  y  $t_c$  los parámetros de la sigmoideal asociada a la distribución MB1 y  $\tau$  la constante de tiempo de la subida exponencial asociada a la distribución MB2.

El ajuste final del transitorio atribuido al complejo  $[\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  mostrado en la Figura 4.34c se ha obtenido con los parámetros  $t_0=270\pm20$  fs y  $t_c=90\pm20$  para la sigmoideal asociada a MB1, y  $\tau=1.0\pm0.2$  ps, con un retraso temporal de  $1.3\pm0.2$  ps con respecto a tiempo cero, para la exponencial creciente asociada a MB2.

## 4.5. Discusión

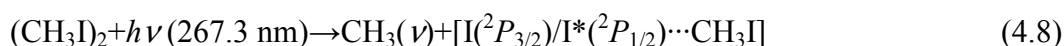
En este Capítulo de la Tesis Doctoral se ha estudiado la fotodisociación en tiempo real del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda  $A$  en condiciones de formación de agregados de van der Waals o *clusters*. Ha sido posible encontrar unas condiciones experimentales adecuadas para que la interacción de los pulsos láser de bombeo y sonda se produzca en una zona del pulso de gas en el haz molecular donde la concentración de agregados  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  es alta. En particular, la zona del pulso de gas estudiada es rica en monómeros  $\text{CH}_3\text{I}$  y dímeros  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , de modo que la mayor parte de las propiedades observadas en las imágenes de iones de  $\text{CH}_3^+$  y  $\text{I}^+$  con ionización resonante han podido atribuirse a la fotodisociación de una u otra especie, siendo la contribución de *clusters* mayores aparentemente insignificante.

Dado que la fotodisociación en tiempo real del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$  está siempre presente en los experimentos, pero ésta ha sido objeto de un estudio pormenorizado en el Capítulo 3, esta discusión se centra en los resultados correspondientes al dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  y en proponer un mecanismo de fotodisociación del mismo cuando se produce absorción en la banda  $A$  del  $\text{CH}_3\text{I}$  a 267.3 nm y se detectan fragmentos  $\text{CH}_3$ , en distintos estados vibracionales, o fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  por ionización REMPI, que sea capaz de explicar la mayor parte de los datos experimentales.

La discusión se va a organizar en dos partes. En una primera parte, se discutirán los resultados obtenidos en relación con la detección de fragmentos  $\text{CH}_3(\nu)$  de forma resonante con distinto grado de excitación vibracional. La segunda parte de la discusión se dedica a los resultados obtenidos cuando se detectan los fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  simultáneamente o de forma independiente, en particular el fragmento  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Finalmente, se dará una visión del mecanismo global de fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ .

### 4.5.1. Cartografía de velocidades de fragmentos $\text{CH}_3(\nu)$

Uno de los resultados más sobresalientes de este estudio ha sido el de encontrar anillos anisotrópicos adicionales en las imágenes de iones  $\text{CH}_3^+$  asintóticas (tiempo de retraso largo), ya sea detectando  $\text{CH}_3(\nu=0)$  o  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$ . Estos anillos adicionales, que aparecen a energías cinéticas menores y presentan una mayor anchura respecto a los correspondientes anillos asignados a la fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ , han sido atribuidos a fragmentos  $\text{CH}_3$  procedentes de la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  según el siguiente proceso



Se ha encontrado un desplazamiento en torno a  $\approx 0.12$  eV para el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y de  $\approx 0.25$  eV para el canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{3/2})$ . Las simulaciones de las distribuciones de energía cinética asintóticas correspondientes a los experimentos con detección resonante de  $\text{CH}_3(\nu=0)$ , han proporcionado un valor del desplazamiento en energía cinética de  $0.13 \pm 0.01$  eV, esto es ( $1050 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ ), junto con unas temperaturas rotacionales del fragmento  $\text{CH}_3(\nu=0)$  sustancialmente mayores que aquellas obtenidas en la fotodisociación del monómero, especialmente para el canal que correlaciona con  $\text{I}^*(^2P_{3/2})$  (véase la Tabla 4.1 en el Apartado 4.3.2). Las correspondientes simulaciones de las distribuciones de energía cinética de  $\text{CH}_3(\nu_2=1)$  proporcionan un valor para el desplazamiento de  $0.14 \pm 0.01$  eV ( $1130 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ ).

En las Refs. [47,51,53] se han publicado cálculos *ab initio* del estado fundamental del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  donde se determinan las geometrías y las energías de estabilización ( $E_{\text{dim}}$ ) para dos posibles conformeros. Las estructuras propuestas, ya descritas en la Introducción de este Capítulo, son la *Head-to-Tail* (HT) y la *Head-to-Head* (HH). Las energías de estabilización del dímero publicadas en la Ref. [51] son  $E_{\text{dim-HT}} = -0.10$  eV ( $-778 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_{\text{dim-HH}} = -0.09$  eV ( $-699 \text{ cm}^{-1}$ ). Es importante indicar que considerando la resolución de la máquina de cartografía de velocidades con imágenes de iones empleada en este trabajo, sería muy difícil distinguir entre estas dos estructuras del dímero con energías de estabilización tan próximas entre sí. El desplazamiento observado en este trabajo ( $0.13 \pm 0.01$  eV o  $1050 \pm 80 \text{ cm}^{-1}$ ), atribuible a la energía de dimerización del  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , es ligeramente superior a los valores calculados. Sin embargo, ambos valores no son estrictamente comparables, pues los valores calculados dan cuenta únicamente de la energía de la interacción de van der Waals que se establece entre las dos moléculas de  $\text{CH}_3\text{I}$  en su estado electrónico fundamental para cada geometría. Sin embargo, el desplazamiento observado en los presentes experimentos está determinado no sólo por la estabilización del estado fundamental, sino también por la posible estabilización de los estados electrónicos excitados que conforman la banda A en la zona Franck-Condon y a lo largo de la coordenada de reacción. Tal y como se ha discutido en la bibliografía [18,19,39], el estado fundamental del dímero se estabiliza respecto de los monómeros separados por interacciones de tipo dipolo-dipolo. Sin embargo, dado que la transición electrónica a los estados de la banda A del  $\text{CH}_3\text{I}$  involucra la promoción de un electrón desde un orbital no enlazante del átomo de yodo a un orbital antienlazante centrado en el enlace C-I, el dipolo del estado excitado del  $\text{CH}_3\text{I}$  será menor que el del estado fundamental y el estado excitado del dímero no se encontrará tan estabilizado como su estado fundamental, de ahí el desplazamiento.

Waschewsky *et al.* [39] determinaron experimentalmente la entalpía de dimerización del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el rango de temperaturas 200-289 K a partir de medidas de la sección eficaz de absorción en fase gaseosa, obteniendo un valor de  $\Delta H_{\text{dímero}} = -993 \pm 127 \text{ cm}^{-1}$ , así como una estimación de la proporción de dímero en la muestra en función de la temperatura y la presión. Nótese que este valor de la energía de dimerización de la Ref. [39] está en muy buen acuerdo con el obtenido en el presente trabajo ( $1050 \text{ cm}^{-1}$ ) y, de hecho, estos resultados sí serían directamente comparables. Donaldson *et al.* [18] midieron desplazamientos “hacia el azul” del máximo de la absorción de la banda *A* con la formación de *clusters*  $(\text{CH}_3\text{I})_n$  en la muestra. Estos autores observaron desplazamientos desde  $500 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $1000 \text{ cm}^{-1}$  debidos a la formación de *clusters*, dándose mayores desplazamientos con mayores órdenes *n* de los agregados. Estos desplazamientos están de acuerdo con los valores de energía de dimerización obtenidos en este trabajo y en la Ref. [39].

Otro dato relevante extraído de las imágenes de  $\text{CH}_3(\nu)$  medidas en condiciones de formación de dímeros se refiere a los *ratios* ( $I/I^*$ ). Se ha observado un aumento sistemático de estos *ratios* en un factor  $\approx 2$  en la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  con respecto al monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ . Este cambio en los *ratios*, que implica que el rendimiento del canal no adiabático que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  aumenta en el dímero respecto del monómero, supondría, en primera instancia, que el cruce no adiabático entre las superficies de energía potencial  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  se ve afectado significativamente como consecuencia de la interacción dipolo-dipolo existente en el dímero (efecto de disolvente).

Por otra parte, como se ha indicado anteriormente, Donaldson *et al.* [18] midieron desplazamientos “hacia el azul” en el máximo de la banda *A* cuando en la muestra hay presencia de *clusters*. Se observó, además, que este desplazamiento es tanto más importante cuanto mayor es el tamaño de los *clusters*, lo que provoca adicionalmente un aumento de la asimetría de la banda. Una de las posibilidades propuesta por Donaldson *et al.* para estos cambios en la posición y simetría de la banda de absorción se refiere a cambios en las contribuciones relativas de cada componente de la banda *A*; esto es, de los estados  $^3Q_1$ ,  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ . Es evidente que en el presente trabajo se ha observado una disminución muy significativa en el parámetro de anisotropía del canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  para el dímero con respecto al monómero. Esta disminución de  $\beta$  puede estar relacionada con un aumento de la población inicial de la superficie  $^1Q_1$ , que corresponde a una transición perpendicular y correlaciona adiabáticamente con  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . Este hecho podría también afectar a la contribución relativa al cruce no adiabático existente entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , haciendo más probable y, todo ello, se vería reflejado en un *ratio* ( $I/I^*$ ) mayor. Así, parece evidente que la formación de agregados en el haz molecular puede cambiar las contribuciones iniciales de las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , haciendo además que sea más favorable el cruce no adiabático entre ellas, posibilitándose



así que una mayor fracción del paquete de ondas se origine en la superficie  $^1Q_1$  y que también una mayor fracción del paquete de ondas inicialmente en la superficie  $^3Q_0$  pase no adiabáticamente a la superficie  $^1Q_1$ . Cambios en la adiabaticidad entre las superficies  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  han sido también propuestos por Syage [33,38] para explicar los *ratios* ( $I/I^*$ ) medidos en condiciones de *clusters* con respecto a los del monómero, aunque en sus experimentos se detectaron por REMPI los fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  y  $I(^2P_{1/2})$  y no los fragmentos  $CH_3$ .

Los cambios producidos en las superficies de energía potencial  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , tanto en la zona de Franck-Condon como en la zona del cruce no adiabático, pueden explicar también la mayor excitación rotacional de los fragmentos  $CH_3(\nu)$  procedentes de la fotodisociación del dímero con respecto a aquellos que se obtienen directamente de la fotodisociación del monómero, especialmente para el canal que correlaciona con  $I(^2P_{3/2})$ .

El resultado más importante de estos experimentos ha sido la determinación de los tiempos de fotodisociación del dímero en los dos canales  $CH_3(\nu)+[I(^2P_{3/2})\cdots CH_3I]$  y  $CH_3(\nu)+[I(^2P_{1/2})\cdots CH_3I]$  para los distintos estados vibracionales del fragmento  $CH_3$ ,  $\nu=0$  y  $\nu_2=1,2$ . En particular, para el fragmento  $CH_3(\nu=0)$  se han obtenido tiempos de reacción de  $240\pm 19$  fs y  $290\pm 18$  fs para los canales que correlacionan con  $CH_3(\nu=0)+[I(^2P_{3/2})\cdots CH_3I]$  y  $CH_3(\nu=0)+[I(^2P_{1/2})\cdots CH_3I]$ , respectivamente. Estos tiempos son sensiblemente más largos que aquellos obtenidos en la fotodisociación del monómero,  $60\pm 16$  fs y  $100\pm 10$  fs para los canales  $CH_3(\nu=0)+I(^2P_{3/2})$  y  $CH_3(\nu=0)+I(^2P_{1/2})$ , respectivamente. Concretamente, la fotodisociación del dímero tarda  $\approx 190$  fs más que la del monómero. Curiosamente, el tiempo relativo entre ambos canales en el caso del dímero es muy similar al obtenido para el monómero,  $\approx 40$ -50 fs.

Teniendo en cuenta el desplazamiento hacia energías cinéticas menores de los anillos asociados a la fotodisociación del dímero, que se ha relacionado con la energía de dimerización, podría pensarse que estos tiempos de disociación más largos se deben a una disminución de la energía disponible después de la absorción del fotón de bombeo de 267.3 nm en el dímero. Sin embargo, esta disminución (0.12 eV) representa únicamente un 5% de la energía disponible total (2.23 eV) y aunque podría explicar un alargamiento del tiempo de fotodisociación, sería mucho más ligero que el observado. Un modelo clásico en una dimensión que estima distancias internucleares alcanzadas en función del tiempo para los cortes de las superficies de energía potencial conocidas en la coordenada  $R_{C-I}$  revela que el retraso, para la reducción en 0.12 eV de la energía disponible, sería de algo menos de 10 fs tanto para el canal  $I^*$  como para el canal  $I$ .

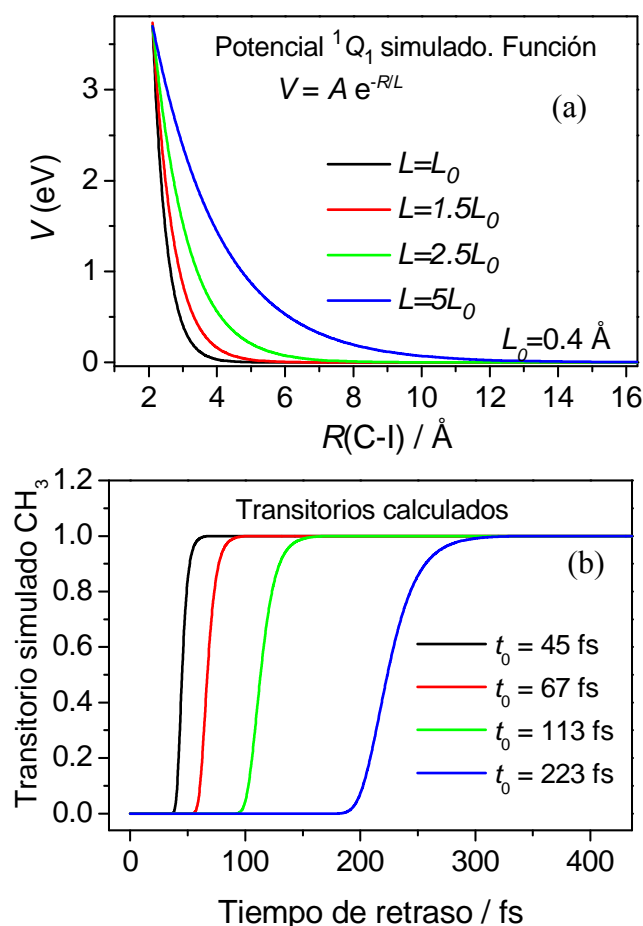
Además, tanto si la estructura del dímero es *HT* como *HH* (véase la Figura 4.3), el  $CH_3$  del  $CH_3I$  que se disocia en el seno del dímero encuentra una gran libertad para alejarse del complejo sin efectos estéricos significativos. De hecho, se observa que el

anillo atribuido al fragmento  $\text{CH}_3$  procedente de la disociación del dímero conserva prácticamente en su totalidad la anisotropía con respecto al monómero, especialmente para el canal que correlaciona con  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , lo que sería un signo de que la presencia de la otra molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  no debería alterar sustancialmente el tiempo de disociación.

El que la aparición del fragmento  $\text{CH}_3$  en el seno del dímero esté tan retrasada respecto al monómero puede deberse a dos posibles efectos de la dimerización en las superficies de energía potencial involucradas. Por una parte, la zona asintótica (distancias C-I grandes) puede verse afectada por la presencia de otra molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ . En la fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ , los cofragmentos del  $\text{CH}_3$  son  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ . Sin embargo, en el dímero, cuando el fragmento  $\text{CH}_3$  se aleja queda un complejo formado por los cofragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  unidos a la otra molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ . Es muy probable que la región de acoplamiento óptico que define las distancias C-I a las que puede considerarse al  $\text{CH}_3$  como fragmento libre, detectable por ionización REMPI, y que está determinada por la forma de las superficies de energía potencial en la zona asintótica y especialmente por la anchura de banda del láser de sonda, se vea afectada sustancialmente si los cofragmentos están unidos a una molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , como ocurre en la disociación del dímero. De hecho, sería de esperar que el valor medio de la distancia C-I que abre la ventana de observación de los fragmentos  $\text{CH}_3$  libres fuera mayor en el caso de que el cofragmento sea un complejo formado por un átomo de yodo y una molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$  (disociación del dímero), que en el caso de que el cofragmento sea simplemente un átomo de yodo (disociación del monómero), pues las interacciones de largo alcance serían mayores en aquel caso. Se considera que esto afectaría especialmente a los estados de Rydberg involucrados en la transición REMPI 2+1 que se emplea para la detección resonante de  $\text{CH}_3$ . Los orbitales correspondientes a estos estados poseen una gran extensión espacial, y por tanto se espera una interacción considerable con el cofragmento  $[\text{I}/\text{I}^*\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  hasta largas distancias. La modificación de los niveles de Rydberg por la presencia cercana de la especie  $[\text{I}/\text{I}^*\cdots\text{CH}_3\text{I}]$  podría desplazar la resonancia durante un tiempo considerable, de modo que la ventana óptica de detección sólo se abriría cuando el fragmento  $\text{CH}_3$  hubiera alcanzado distancias del orden de los 15 Å (la distancia requerida para explicar el retraso como consecuencia de un cambio en la asíntota).

El segundo efecto estaría relacionado con cambios producidos en la forma global de las superficies de energía potencial  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$  a lo largo de la coordenada de reacción debido a la presencia del dímero. Específicamente, un cambio en la pendiente de las curvas de potencial repulsivas podría ser responsable de una variación sustancial del tiempo de disociación con respecto a la situación del monómero. Se ha realizado una simulación de este efecto utilizando cálculos clásicos en una dimensión que evalúan la distancia internuclear en función del tiempo para un potencial dado. Los resultados pueden verse en la Figura 4.35. Como potencial inicial, se ha aplicado una función exponencial

decreciente cuyos parámetros se han ajustado para obtener una simulación lo mejor posible de la curva  $^1Q_1$  a lo largo de la coordenada  $R_{C-I}$ . Aplicando una ventana óptica de detección relacionada con la anchura de banda del láser de sonda, se obtiene el transitorio correspondiente. Como se ve, el tiempo obtenido de este modo, de 45 fs, es algo inferior al resultado experimental obtenido en el Capítulo 3. A partir de este resultado, se ha modificado la longitud característica de la función exponencial,  $L_0$ , estimando los tiempos que se medirían en cada caso manteniendo idénticas las condiciones de sonda. Se observa que, para obtener un retraso comparable al experimental, sería necesario aumentar en un factor 5 el valor de  $L_0$ , que pasaría de 0.4 Å a unos 2 Å. No es demasiado realista atribuir a la dimerización una modificación de este calibre de las superficies de energía potencial. Por tanto, es más plausible que el efecto observado esté relacionado con cambios en la región asintótica de los potenciales. Es claro que sin la existencia de cálculos *ab initio* precisos que permitan concretar los efectos cuantitativos que la dimerización tiene sobre las superficies de energía potencial involucradas, no es posible dar una explicación definitiva al respecto.



**Figura 4.35.** (a) Simulación de las superficies de energía potencial  $^1Q_1$  a lo largo de la coordenada de reacción, distancia del enlace C—I, debido a la presencia del dímero utilizando cálculos clásicos en una dimensión. (b) Transitorios obtenidos en la superficie  $^1Q_1$  resultantes de las simulaciones del panel (a).

Es interesante resaltar que para la disociación del dímero que da lugar a fragmentos excitados con un cuanto de vibración en el modo paraguas, CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ), se ha encontrado un tiempo de disociación de  $340 \pm 70$  fs para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I], mientras que el tiempo es de  $255 \pm 55$  fs para el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ )+[I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I]; es decir, ahora el canal que correlaciona con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) es  $\approx 85$  fs más rápido que el canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>). Pero, además, mientras que el tiempo de disociación del canal que correlaciona con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) es similar al obtenido para CH<sub>3</sub>( $\nu_2=1$ ),  $255 \pm 55$  fs frente a  $290 \pm 18$  fs, respectivamente, el tiempo del canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) es sustancialmente más lento,  $340 \pm 70$  fs frente a  $240 \pm 19$  fs. Esta tendencia estaría de acuerdo con lo observado en la disociación del monómero, donde mientras que el tiempo de disociación del canal que correlaciona con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) se mantiene constante en  $\approx 100$  fs, el canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) a través del cruce no adiabático entre las superficies <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> y <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> se va haciendo cada vez más lento a medida que aumenta la excitación vibracional del CH<sub>3</sub>. Este mismo efecto se ha observado para el dímero, pero de forma más marcada en los tiempos de disociación medidos. De hecho, en la disociación del dímero que da lugar a fragmentos CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ ) sólo se ha medido el canal CH<sub>3</sub>( $\nu_2=2$ )+[I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)···CH<sub>3</sub>I] obteniéndose un tiempo nada menos que de  $1.3 \pm 0.3$  ps. Como puede verse la tendencia es la de que el canal que correlaciona con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) aumente su tiempo de disociación a medida que aumenta la excitación vibracional del CH<sub>3</sub>, pero para el dímero los tiempos son mucho más largos que para el monómero.

Si en la fotodisociación del monómero se consideró que los acoplamientos entre los modos vibracionales de la molécula de partida eran importantes como para afectar la dinámica no adiabática hacia los distintos estados vibracionales del fragmento CH<sub>3</sub>, de igual forma podríamos argumentar aquí para el dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>, aunque el efecto en los tiempos de reacción parece ser sustancialmente mayor en el dímero que en el monómero. Esto explicaría por qué los canales que correlacionan con I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) para fragmentos CH<sub>3</sub> con distinta excitación vibracional se retrasan considerablemente con respecto al canal que correlaciona con I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>).

#### 4.5.2. Cartografía de velocidades de fragmentos I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>)/I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>)

Los experimentos de fotodisociación en tiempo real del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub> se han complementado con medidas de imágenes de iones de los fragmentos yodo. En concreto, se han encontrado dos longitudes de onda de sonda que han permitido la detección simultánea de I(<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) y I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) ( $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm) o de sólo I\*(<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) ( $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm) por REMPI (2+1), sacando partido del ancho de banda del pulso láser de sonda de femtosegundos.

De nuevo, en las condiciones de trabajo del haz molecular para la formación de *clusters*, las especies predominantes han sido monómeros y dímeros, por lo que los anillos característicos de la fotodisociación del monómero, ya presentados en el Apartado 3.2.4 del Capítulo 3, están siempre presentes en las imágenes de yodo. Sin embargo, a diferencia de las imágenes medidas para los fragmentos  $\text{CH}_3$ , en las imágenes de yodo no se ha observado la aparición de nuevos anillos anisotrópicos, claramente resueltos y que aparezcan a energías cinética menores, atribuibles a la fotodisociación del dímero dando lugar a fragmentos yodo. En todo caso, el desplazamiento energético esperado en el caso de los fragmentos yodo procedentes de la disociación del dímero sería más pequeño que en el caso de los fragmentos  $\text{CH}_3$ , dada la gran diferencia de masas entre ambos fragmentos y la baja energía cinética del yodo procedente de la disociación del  $\text{CH}_3\text{I}$ . Podría argumentarse que la resolución experimental del cartógrafo de velocidades no es suficiente para distinguir entre fragmentos yodo cuyo desplazamiento energético es muy pequeño. Sin embargo, un análisis cuidadoso de los picos de las distribuciones de energía cinética atribuidos a los fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  no indica la existencia de un ensanchamiento o desplazamiento claros de los mismos medidos en condiciones de formación de *clusters* respecto de aquellos obtenidos en condiciones de monómero. Otro hecho importante hace alusión a los tiempos de disociación medidos para estos picos que son muy similares a los medidos en condiciones de monómero. Por tanto, la conclusión es que los anillos anisotrópicos observados en las imágenes de yodo medidas en condiciones de formación de *clusters* son únicamente atribuibles a la disociación del monómero y no tienen ninguna contribución apreciable de yodo procedente de la disociación del dímero. Esto tiene relevancia, pues indica que para el fragmento yodo no existe aparentemente un proceso de fragmentación del dímero similar al del fragmento  $\text{CH}_3$  y que se ha discutido en el Apartado anterior. Es decir, en primera instancia, los fragmentos yodo no escapan rápidamente y sin efectos estéricos del seno del dímero una vez que se ha producido la excitación electrónica del mismo con el pulso láser de bombeo. Esto puede tener sentido considerando que el fragmento yodo es mucho más pesado que el  $\text{CH}_3$  y, por tanto, su energía cinética es mucho menor. Además, para ambas geometrías del dímero *HH* o *HT*, el yodo no tiene tanta libertad para escapar del dímero en comparación con el  $\text{CH}_3$  y el mecanismo de ruptura bien podría involucrar colisiones con el resto del dímero. Así, si hubiera un yodo que escapara rápidamente del dímero en una primera etapa del proceso de fragmentación, éste no tendría porqué conservar las características de anisotropía y energía cinética similares al caso del monómero. De hecho, como se discutirá más adelante, la contribución rápida obtenida en el transitorio del fragmento  $\text{I}(^2P_{3/2})$  corresponde a una zona de la imagen que no está caracterizada por la existencia de un anillo anisotrópico sino por una zona ancha en energías cinéticas con cierta anisotropía.

Un resultado muy relevante de los experimentos de imágenes de iones yodo procedentes de la disociación del dímero se recoge en la Figura 4.23 del Apartado 4.4.2.

Ahí puede verse cómo cuando se comparan las distribuciones de energía cinética del fragmento I obtenidas con  $\lambda_{\text{sonda}}=306.5$  nm (detección exclusiva de  $I^*(^2P_{1/2})$ ), no hay diferencias apreciables entre que el experimento se lleve a cabo en condiciones de monómero o de formación de *clusters*, ni en el anillo atribuible al fragmento  $I^*(^2P_{1/2})$  ni en el resto de la distribución. Esta situación cambia completamente cuando el experimento se realiza a  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (detección simultánea de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ ). En este caso, aunque los picos correspondientes a los anillos anisotrópicos (disociación del monómero) permanecen inalterados, el resto de la distribución cambia significativamente, apareciendo una contribución de fondo que se extiende desde energías cinéticas bajas a energías cinéticas muy por encima de la de los picos atribuidos a la disociación del monómero. Este resultado indica con claridad que la contribución a las imágenes o a las distribuciones de energía cinética de fragmentos yodo procedente de la fotodisociación del dímero corresponde exclusivamente a fragmentos  $I(^2P_{3/2})$ . Hay, por tanto, una clara evidencia de que los fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  no aparecen como productos de la fotodisociación del dímero, lo que querría decir, que los fragmentos  $I^*(^2P_{1/2})$  que aparecen en el seno del cluster correspondientes a los canales de fotodisociación del CH<sub>3</sub>I que correlacionan con este fragmento, desactivan completamente su energía de excitación espín-órbita, relajándose a  $I(^2P_{3/2})$  antes de aparecer como fragmentos libres. Toda esta energía (0.943 eV) será comunicada al cluster que evolucionará seguidamente para fragmentarse.

La forma de la distribución de energía cinética del fragmento I en el CM asintótica (tiempo de retraso largo) medida en el presente trabajo a  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm (detección simultánea de  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$ ) es similar a la obtenida por Syage [25,27] en experimentos realizados con pulsos láser de nanosegundos fotodisociando los dímeros a 266 nm y sondeando los fragmentos yodo en torno a 304 nm. En ambos casos, se observa que la energía cinética del fragmento I en el CM alcanza valores mayores en la disociación del dímero que en la del monómero. Para Syage esto implica que se está produciendo una disociación de dos cuerpos en el dímero y, por ello, él representa la distribución de energía traslacional total (es decir, la energía sobrante después de descontar las energías internas de los fragmentos). Para nuestro caso, la relación entre ambas energías es

$$E_T = \frac{m_{(\text{CH}_3\text{I})_2}}{m_{\text{CH}_3}} E_T(I) \quad (4.9)$$

donde  $E_T$  es la energía traslacional total en el CM y  $E_T(I)$  es la energía cinética del fragmento I en el CM y el factor de masas involucra la masa del dímero y la del co-fragmento CH<sub>3</sub>. El factor de masas para la disociación del monómero es de 9.5, mientras que en la disociación del dímero se reduce a 1.8. Esto hace que los máximos de los picos correspondientes a los canales de fotodisociación del monómero que correlacionan con  $I(^2P_{3/2})$  y  $I^*(^2P_{1/2})$  se desplacen desde las energías cinéticas del fragmento I de 0.23 eV y

0.14 eV, respectivamente, a energías traslacionales totales de 2.18 eV y 1.33 eV, respectivamente. Sin embargo, la energía cinética del fragmento I máxima a la que aparece señal atribuible a la disociación del dímero dando lugar a fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  se desplaza desde  $\approx 1.4$  eV hasta la energía traslacional total de  $\approx 2.5$  eV.

Esta distribución de energías cinéticas del fragmento  $I(^2P_{3/2})$  ancha y que alcanza energías cinéticas altas, por encima de la energía máxima disponible para dicho fragmento en la fotodisociación del monómero, puede deberse precisamente a la desactivación por colisiones de los fragmentos  $I(^2P_{1/2})$  producidos en la fotodisociación del  $\text{CH}_3\text{I}$  en el seno del complejo  $[I(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , que posteriormente se fragmentaría dando lugar a  $I(^2P_{3/2})$ .

El transitorio total de los fragmentos yodo medido en condiciones de formación de *clusters* con  $\lambda_{\text{sonda}}=304.5$  nm se ha analizado en base a varias componentes relacionadas con las funciones empleadas para el ajuste de las distribuciones de energía cinética en función del tiempo de retraso. Descontando las gaussianas empleadas para dar cuenta de la evolución temporal de los picos atribuidos a los canales de fotodisociación del monómero que correlacionan con  $I(^2P_{3/2})$  y  $I(^2P_{1/2})$ , así como aquellas correspondientes a la zona de bajas energía cinéticas y al pico cuyo máximo se desplaza con el tiempo de retraso, ambos atribuidos al fragmento  $I(^2P_{3/2})$ , el transitorio resultante (véase la Figura 4.34c), que corresponde a las dos componentes ajustadas con distribuciones de Maxwell-Boltzmann (MB1 y MB2), y debido también al fragmento  $I(^2P_{3/2})$ , está constituido por un transitorio rápido, ajustado a una sigmoideal de Boltzmann con un tiempo de  $\approx 270$  fs, y un segundo transitorio, más lento, cuyo comportamiento responde a una función exponencial creciente retrasada  $\approx 1.3$  ps respecto de tiempo cero y con una constante de tiempo de subida de  $\approx 1$  ps.

La presencia de estas dos componentes de tipo Maxwell-Boltzmann en el transitorio indica que existen dos tipos distintos de fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  generados en la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  con características temporales diferentes. La componente rápida, que corresponde a fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  que aparecen a  $\approx 270$  fs después de producida la excitación del dímero con el pulso láser de bombeo, podría estar relacionada con fragmentos yodo que escapan del dímero en una primera etapa, en una escala temporal similar a la medida para los fragmentos  $\text{CH}_3$ . Se trataría, sin embargo, de fragmentos yodo, que a diferencia de los fragmentos  $\text{CH}_3$ , encuentran ciertas restricciones estéricas para separarse del dímero como consecuencia de las estructuras del mismo, ya discutidas con anterioridad, y al gran tamaño de los átomos de yodo. La disociación en fragmentos  $I(^2P_{3/2})$  llevaría consigo además la desactivación de la excitación electrónica del producto mayoritario  $I(^2P_{1/2})$  y, como consecuencia de ello, la distribución de energías cinéticas de estos fragmentos y su anisotropía serían bastante distintas a aquellas específicas de la fotodisociación del monómero. La componente lenta es enteramente

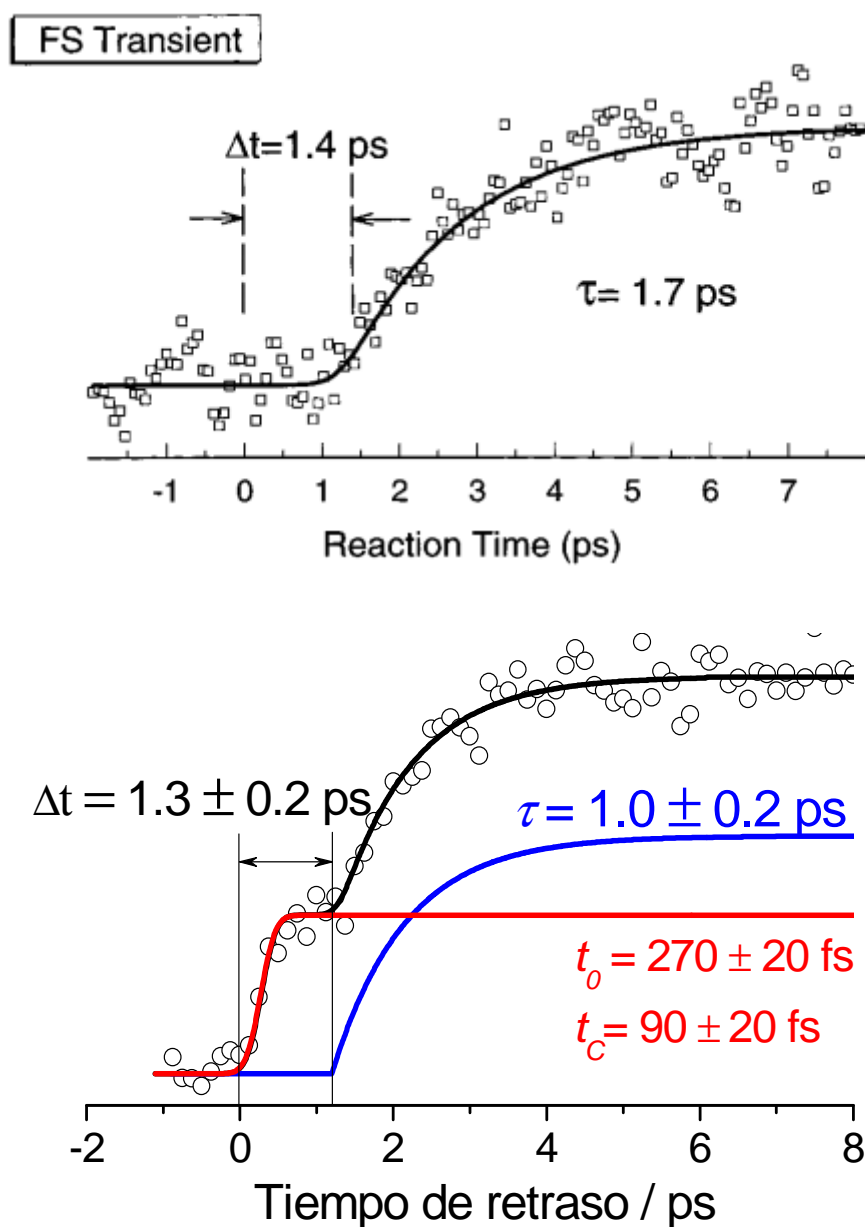
similar a la observada por Zhong y Zewail [41] y atribuida a la formación y posterior ruptura del complejo  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ . La Figura 4.35 muestra la comparación entre el transitorio medido en la Ref. [41] y el obtenido en el presente trabajo. Aunque el experimento de Zhong y Zewail fue llevado a cabo a una longitud de onda del láser de bombeo ligeramente mayor (277 nm), la semejanza entre ambos transitorios es notable.

Aparte de la constante de tiempo de subida exponencial, que en el experimento de la Ref. [41] a  $\lambda_{\text{bombeo}}=277$  nm resultó ser de 1.7 ps frente a  $1.0\pm0.2$  ps del presente trabajo ( $\lambda_{\text{bombeo}}=267.3$  nm), la principal diferencia entre los dos transitorios es la presencia de la componente rápida, ajustada a una sigmoideal de Boltzmann, en el transitorio medido en este trabajo.

En lo que se refiere al pico de la distribución de energía cinética de los fragmentos I cuya posición en energía depende del tiempo de retraso entre los pulsos láser de bombeo y sonda, es difícil proponer una explicación plausible del mismo, asignable a un canal de disociación asociado al dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ . Una posibilidad sería que estos fragmentos  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , que mantienen un alto grado de anisotropía correspondiente a una transición paralela y cuya energía cinética del fragmento I en el CM es del orden de 0.3 eV a tiempos de retraso de 2 ps y disminuye a 0.10 eV a unos 7 ps, procediesen de la fragmentación de moléculas  $\text{I}_2$  formadas en el seno de los *clusters*. Tal y como se indicó en la Introducción de este Capítulo, existen diversos estudios que han propuesto la formación de  $\text{I}_2$  [26,28-30,49] y  $\text{I}_2^+$  [17,24,39,41,42] como productos de reacciones *intracluster* y, en todo caso, la aparición de  $\text{I}_2$  neutro se ha atribuido a procesos *intracluster* en agregados de mayor tamaño que el dímero [52]. En los presentes experimentos, tenemos la convicción de que estamos detectando átomos de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  neutros y la propuesta es que estos átomos de yodo proceden de la ruptura del enlace I-I de una molécula excitada de  $\text{I}_2^*$  formada en el seno del dímero excitado cuando se produce la ruptura sincronizada de los dos enlaces C-I del dímero.

Sin embargo, no se ha encontrado una razón de peso que explique por qué estos fragmentos yodo presentan distintas energías cinéticas a medida que cambia el tiempo de retraso. En el momento de la presentación de esta Tesis Doctoral, se están planeando nuevos experimentos que permitan dar luz sobre el origen de este anillo, cuya posición en la imagen cambia con el tiempo de retraso. Entre ellos, se pretenden realizar experimentos en condiciones de expansión que permitan la formación de *clusters* de mayor tamaño, para confirmar si este anillo procede de canales correspondientes a reacciones *intracluster* en agregados superiores al dímero.

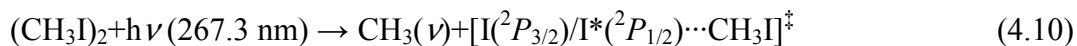




**Figura 4.36.** Comparación entre los transitorios del fragmento I medido en la Ref. [41] y el obtenido en este trabajo en condiciones de formación de clusters y detección a 304.5 nm.

### 4.5.3. Mecanismo de fotodisociación del dímero $(\text{CH}_3\text{I})_2$

En vista de los resultados discutidos en esta Sección, es posible establecer un mecanismo plausible para la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda A por excitación a 267.3 nm que esté de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos. Este mecanismo consta fundamentalmente de las siguientes dos etapas:



Según este mecanismo, después de la excitación de una de las moléculas de CH<sub>3</sub>I al estado  ${}^3Q_0$  en el dímero, se produce la ruptura del enlace C-I de esa molécula, dando lugar a un fragmento CH<sub>3</sub> que se aleja rápidamente del resto del *cluster* sin grandes impedimentos estéricos. Esta ruptura rápida del enlace C-I está mediada por el cruce no adiabático entre las superficies repulsivas  ${}^3Q_0$  y  ${}^1Q_1$ , de modo que cuando el fragmento CH<sub>3</sub> está suficientemente lejos se forman dos tipos de complejos intermedios como consecuencia de la interacción entre los átomos de yodo formados, I( ${}^2P_{3/2}$ ) y I\*( ${}^2P_{1/2}$ ), y la otra molécula de CH<sub>3</sub>I del dímero,  $[\text{I}({}^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  y  $[\text{I}^*({}^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , respectivamente. Estos dos complejos deberían tener comportamientos dinámicos diferenciados como consecuencia de la diferente energía interna de uno respecto del otro; en concreto, el complejo con I\*( ${}^2P_{1/2}$ ) tendrá un exceso de energía (electrónica) de 0.943 eV respecto del complejo con I( ${}^2P_{3/2}$ ). De hecho, tanto en un caso como en el otro, la evolución temporal del complejo estaría determinada por la “colisión” del átomo de yodo saliente de la disociación de la primera molécula de CH<sub>3</sub>I con la otra molécula de CH<sub>3</sub>I del dímero, con la diferencia de que en el complejo con I\*( ${}^2P_{1/2}$ ) se podría dar un proceso de transferencia de energía electrónica desde el átomo a energía vibracional de la molécula de CH<sub>3</sub>I constituyentes del complejo. Pero es que además, la “colisión” del átomo de I( ${}^2P_{3/2}$ ) con la molécula de CH<sub>3</sub>I tendría una energía traslacional mayor (prácticamente un factor 2) que la correspondiente del átomo de I\*( ${}^2P_{1/2}$ ). Así, el complejo  $[\text{I}({}^2P_{3/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  dispondría de una mayor energía traslacional “interna”, pero el complejo  $[\text{I}^*({}^2P_{1/2}) \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  tendría disponible la energía electrónica del I\*( ${}^2P_{1/2}$ ) de 0.943 eV, que podría desactivarse por colisión con la molécula de CH<sub>3</sub>I. De hecho, los experimentos son concluyentes en que no se producen fragmentos I\*( ${}^2P_{1/2}$ ) en la fotodisociación del dímero (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>. El diferente reparto de energía en ambos complejos garantiza una evolución temporal diferenciada.

Como ha sido puesto de manifiesto por Zhong y Zewail [41], a medida que el primer CH<sub>3</sub> se aleja del complejo, lo que era una fuerza atractiva (dipolo-dipolo) en el dímero se transforma en una fuerza repulsiva en la superficie fundamental del sistema I+CH<sub>3</sub>I, de modo que se favorece el alejamiento del fragmento I. En la Ref. [41] se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular del complejo  $[\text{I} \cdots \text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , encontrándose un pozo de potencial de 1000 cm<sup>-1</sup> para una distancia de equilibrio I-I de 3.4 Å. En el complejo, la velocidad del átomo de yodo relativa a la molécula de CH<sub>3</sub>I es pequeña, con un límite superior de 400 m/s, que corresponde a una energía de colisión de 1.29 kcal/mol. Según esas simulaciones el átomo de yodo tardaría ≈2 ps en separarse suficientemente (hasta en 8 Å) de la molécula de CH<sub>3</sub>I. El centro de masas del complejo se mueve ≈5 Å, y dado que este movimiento es en una dirección opuesta a la del átomo de

yodo del complejo (fuerza repulsiva), el proceso inelástico global se ralentiza. Según esto, la constante de subida de la función exponencial del transitorio medido de  $\approx 1.7$  ps ( $\approx 1$  ps en el presente trabajo) representa el tiempo de vida del complejo atrapado en el pozo de potencial. El tiempo de retraso observado para la aparición de este transitorio de  $\approx 1.4$  ps ( $\approx 1.3$  ps en el presente trabajo) indica que en la zona asintótica de la superficie de potencial del sistema  $\text{I}+\text{CH}_3\text{I}$  correspondiente a la colisión inelástica entre el átomo de yodo y la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , persiste un movimiento coherente del paquete de ondas.

Es evidente que Zhong y Zewail no pudieron distinguir en sus experimentos entre átomos de yodo  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  y que el transitorio medido por estos autores sólo presenta una contribución; la correspondiente a la función exponencial creciente retrasada respecto de tiempo cero. En nuestros experimentos, no sólo hemos podido distinguir entre ambos átomos de yodo sino que además hemos observado dos componentes en el transitorio medido asignado a la detección de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ . Podemos plantear, por tanto, la asignación de ambas componentes del transitorio a la evolución de los dos tipos de complejos mencionados anteriormente,  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  y  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ . En ambos casos, la evolución del complejo está mediada por colisiones inelásticas *intracluster*, pero con distintas energías cinética e interna, de ahí que podamos suponer que la distribución de energías de ambos complejos pueda venir representada por distribuciones de Maxwell-Boltzmann. En el caso del complejo  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , el contenido de energía interna del mismo es muy superior a la del complejo  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ . Se espera, por tanto, que toda la energía electrónica procedente del  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  en el complejo se transfiera a los modos internos del mismo, especialmente energía vibracional, incluyendo no sólo los modos vibracionales de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , sino también el enlace de vdW  $\text{I}\cdots\text{CH}_3\text{I}$ . Si esta transferencia ocurre en unas decenas o un centenar de femtosegundos, entonces el complejo puede romperse rápidamente en  $\text{I}(^2P_{3/2})$  y  $\text{CH}_3\text{I}$  con excitación vibracional, lo que explicaría un transitorio de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  rápido. La evolución temporal del complejo  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  sería mucho más lenta, pues en este caso no existe energía electrónica que transferir y el complejo sólo dispone de la energía de colisión del átomo de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  para la colisión inelástica. Podríamos asignar la componente lenta del transitorio a la descomposición de este complejo.

## 4.6. Conclusiones

- ♦ Se ha estudiado el proceso de fotodisociación en tiempo real de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda A a 267.3 nm mediante cartografía de velocidades con imágenes de iones y pulsos láser de femtosegundos, detectando los fragmentos de la fotodisociación  $\text{CH}_3$  y I por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1). El estudio ha permitido obtener información sobre las anisotropías de los canales de fotodisociación del *cluster*, los *ratios* entre dichos canales, las distribuciones de energías cinéticas y los tiempos de reacción.
- ♦ La detección de fragmentos  $\text{CH}_3$  mediante ionización REMPI (2+1) ha mostrado dos resultados fundamentales. En primer lugar, se ha observado un retraso de los fragmentos  $\text{CH}_3$  generados en el canal que correlaciona con  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  a medida que aumenta la excitación vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ , no siendo así para aquellos fragmentos formados en correlación con  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ , cuyos tiempos de reacción permanecen constantes independientemente de su estado vibracional. Este resultado está de acuerdo con lo observado en el Capítulo 3 de este trabajo de Tesis Doctoral, donde el retraso en el canal que correlaciona con  $\text{I}(^2P_{3/2})$  se atribuye a acoplamientos de los modos vibracionales en la molécula de partida y como éstos afectan la dinámica no adiabática en ruta hacia los fragmentos  $\text{CH}_3$ . En segundo lugar, se da un retraso de los fragmentos  $\text{CH}_3$  procedentes de la fotodisociación del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  con respecto a los procedentes de la fotodisociación del monómero  $\text{CH}_3\text{I}$ , para lo cual se han argumentado cambios en la región asintótica de las superficies de energía potencial, que afectan por tanto la ventana de acoplamiento óptico, y cambios en la topología de las superficies de energía potencial involucradas en el proceso.
- ♦ La detección de átomo de yodo mediante ionización multifotónica resonante REMPI (2+1) ha llevado, en primer lugar, a la observación única de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  procedente de la fotodisociación de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$ , lo que implica la desactivación del  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  producido mayoritariamente por medio de colisiones intracúter. Se han observado dos componentes en el transitorio de  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , atribuyendo la más rápida a átomos de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  que “escapan” del complejo  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  en una primera etapa, tras previa desactivación de los  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , y la segunda, más lenta, a la formación y posterior ruptura del complejo  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$ .
- ♦ Con los resultados obtenidos en la detección resonante de las especies  $\text{CH}_3$  en los distintos grados de excitación de vibracional y los átomos de yodo con

identificación del estado espín-órbita, se ha propuesto un mecanismo de fotodisociación de la molécula de  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  compuesto de dos etapas diferenciadas: En la primera de ellas se forman como productos los fragmentos  $\text{CH}_3$  en correlación con  $[\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  y  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  en los distintos grados de excitación vibracional del  $\text{CH}_3$ . En la segunda de las etapas, el complejo  $[\text{I}(^2P_{3/2})/\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  se rompe, con la consecuente formación de  $\text{CH}_3\text{I}$  y átomos de yodo en el estado fundamental, ya que, todo el  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  se desactiva a  $\text{I}(^2P_{3/2})$  mediante colisiones inelásticas *intracluster*.

## 4.7. Bibliografía

1. J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London (1991).
2. Número monográfico *Van der Waals molecules*, Chem. Rev., **11** (2000).
3. O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *Chem. Phys. Lett.*, **121**, 1 (1985).
4. B. Brutschy, C. Janes, J. Eggert, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **92**, 74 (1988).
5. J. A. Syage, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5772 (1995) y las referencias allí citadas.
6. O. Cheshnovsky, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4127 (1998).
7. C. Jouvet, B. Soep, *Chem. Phys. Lett.*, **96**, 426 (1983).
8. C. Jouvet, M. Boivineau, M. C. Buval, B. Soep, *J. Phys. Chem.*, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5416 (1987).
9. C. Wittig, S. Sharpe, R. A. Beaudet, *Accounts Chem. Res.*, **21**, 341 (1988).
10. S.K. Shin, Y. Chen, S. Nicholaisen, S. W. Sharpe, R. A. Beaudet, C. Wittig, *Adv. Photochem.*, **16**, 249 (1991).
11. S. I. Ionov, G. A. Bruker, C. Jaques, L. Valachovic, C. Wittig, *J. Chem. Phys.*, **99**, 6553 (1993).
12. N. J. A. van Veen, P. Brewer, P. Das, R. Bersohn, *J. Chem. Phys.*, **79**, 4295, (1983).
13. N. Sivakumar, I. Burak, W.-Y. Cheung, P. L. Houston, J. W. Hepburn, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3609, (1985).
14. W.-B. Tzeng, H.-M. Yin, W. Y. Leung, J. Y. Luo, S. Nourbakhsh, G. D. Flesh, C. Y. Ng, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1658, (1988).
15. L. Brown, V. Vaida, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7849, (1996).
16. E. C. Zipf, S. S. Prasad, *J. Chem. Phys.*, **115**, 5703, (2001).
17. J. F. Garvey, R. B. Bernstein, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3577, (1986).
18. D. J. Donaldson, V. Vaida, R. Naaman, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2522, (1987).
19. D. J. Donaldson, V. Vaida, R. Naaman, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1204, (1988).
20. S. P. Sapers, V. Vaida, R. Naaman, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3638, (1988).
21. R. O. Loo, H. P. Haerri, G. E. Hall, P. L. Houston, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5, (1988).
22. S. M. Penn, C. C. Hayden, K. J. Carlson Muyskens, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2909, (1988).
23. R. O. Loo, H. P. Haerri, G. E. Hall, P. L. Houston, *J. Chem. Phys.*, **90**, 4222, (1989).
24. V. Vaida, D. J. Donaldson, S. P. Sapers, R. Naaman, M. S. Child, *J. Phys. Chem.*, **93**, 513, (1989).
25. J. A. Syage, J. Steadman, *Chem. Phys. Lett.*, **166**, 159, (1990).
26. P. G. Wang, Y. B. Zhang, C. J. Ruggles, L. D. Zeigler, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2806, (1990).

27. J. A. Syage, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1804, (1990).
28. Y. B. Fan, D. J. Donaldson, *J. Phys. Chem.*, **96**, 19, (1992).
29. Y. B. Fan, D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.*, **97**, 189, (1992).
30. Y. B. Fan, K. L. Randall, D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4700, (1993).
31. A. Strobel, I. Fischer, A. Lochschmidt, K. Muller-Dethlefs, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2024, (1994).
32. M. A. Young, *J. Phys. Chem.*, **98**, 7790, (1994).
33. J. A. Syage, *Chem. Phys. Lett.*, **245**, 605, (1995).
34. K. L. Randall, D. J. Donaldson, *J. Chem. Phys.*, **18**, 6763, (1995).
35. M. A. Young, *J. Chem. Phys.*, **102**, 7925, (1995).
36. T. Momose, M. Miki, M. Uchida, T. Shimizu, I. Yoshizawa, T. Shida, *J. Chem. Phys.*, **103**, 1400, (1995).
37. J. Zhang, M. Dulligan, J. Segall, Y. Wen, C. Witting, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13680 (1995).
38. J. A. Syage, *Chem. Phys.*, **207**, 411, (1996).
39. G. C. G. Washewsky, R. Horansky, V. Vaida, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11559, (1996).
40. D. Zhong, P. Y. Cheng, A. H. Zewail, *J. Chem. Phys.*, **105**, 7864, (1996).
41. D. Zhong, A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4031, (1998).
42. L. Poth, Q. Zhong, J. V. Ford, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.*, **109**, 4791, (1998).
43. H. Kornewitz, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 153, (1998).
44. Y. Tanaka, M. Kawasaki, Y. Matsumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2539, (1998).
45. J. V. Ford, Q. Zhong, L. Poth, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.*, **110**, 6257 (1999).
46. Y. K. Choi, Y. M. Koo, K. W. Jung, *J. Photochem. Photobiol. A*, **127**, 1, (1999).
47. F. Ito, T. Nakanaga, Y. Futami, S. Kidoh, M. Takayanagi, M. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 185, (2001).
48. J. Chen, L. Pei, J. Shu, C. Chen, X. Ma, L. Shen, Y. W. Zhang, *Chem. Phys. Lett.*, **345**, 57, (2001).
49. F. Ito, T. Nakanaga, *J. Chem. Phys.*, **119**, 5527, (2003).
50. F. Ito, T. Nakanaga, Y. Futami, M. Nakata, *Chem. Phys.*, **286**, 337, (2003).
51. G. A. Bogdanchikov, A. V. Baklanov, D. H. Parker, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 395, (2003).
52. K. V. Vidma, A. V. Baklanov, E. B. Khvorosto, V. N. Ishchenko, S. A. Kochubei, D. A. Chestakov, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **122**, 204301 (2005).
53. F. Ito, H. Ohmura, T. Nakanaga, *Chem. Phys. Lett.*, **420**, 157 (2006).
54. T. Baumert, S. Pedersen, A.H. Zewail, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12447 (1993).

55. T. N. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schafer III (Ed.), p. 1 (1976).
56. T. N. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **90**, 1007 (1989).
57. J. M. L. Martin, A. Sunderman, *J. Chem. Phys.*, **114**, 3408 (2001).
58. J. Dura, R. de Nalda, V. Lorient, L. Bañares. En preparación.
59. *Libro del Web de Química del NIST*. <http://webbook.nist.gov/chemistry/Nist>
60. Y. Choi, Y. Koo and K. Jung, *J. Photochem. Photobio. A*, **127**, 1 (2005).
61. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **110**, 832 (1999).
62. R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, L. Bañares, *J. Chem. Phys.*, **128**, 244309 (2008).
63. E. Hamilton, T. Siedman, T. Ejdrup, M. D. Poulsen, C.Z. Bisgaard, S. S. Viftrup, H. Stapelfeldt, *Phys. Rev. A*, **72**, 043402 (2005).
64. A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, *J. Chem. Phys.*, **109**, 4758 (1998).
65. J. F. Black, I. Powis, *J. Chem. Phys.*, **89**, 3986 (1988).



# CAPÍTULO 5

## Conclusiones Generales



En esta Tesis Doctoral se ha puesto a punto la técnica experimental de haces moleculares y cartografía de velocidades con imágenes de iones combinada con pulsos láser de femtosegundos y ésta se ha aplicado al estudio de la dinámica molecular ultrarrápida de reacciones químicas fotoiniciadas elementales de moléculas y agregados moleculares.

En lo referente al desarrollo instrumental, se ha diseñado y construido una máquina de haces moleculares en combinación con la técnica de cartografía de velocidades con imágenes de iones. Esta máquina consta de un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo y un detector de imágenes de iones.

La metodología desarrollada mediante esta instrumentación en combinación con un sistema láser de femtosegundos, consistente en un oscilador láser de femtosegundos de *Titanio:Zafiro* y un amplificador regenerativo que producen pulsos finales de 80 fs a 800 nm, junto con dispositivos para la generación de armónicos y amplificadores óptico-paramétricos para la generación de radiación láser sintonizable en el UV, se han aplicado al estudio de la dinámica en tiempo real de fotodisociación en la escala temporal de los femtosegundos de moléculas poliatómicas y agregados moleculares en fase gaseosa.

Los resultados más importantes obtenidos son:

- ♦ Se ha estudiado la dinámica de fotodisociación en tiempo real del  $\text{CH}_3\text{I}$  en la banda *A* a 267.3 nm mediante un esquema de bombeo y sonda, detectando imágenes de los fragmentos de la fotodisociación ( $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$ ) por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1), lo que ha permitido determinar los tiempos absolutos de reacción para fragmentos  $\text{CH}_3$  en distintos estados vibracionales generados en los dos canales de reacción principales, a través de los estados  $^3Q_0$  y  $^1Q_1$ , que correlacionan con la formación de  $\text{CH}_3$  y de átomos de yodo con excitación espín-orbita,  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$ , y en el estado fundamental,  $\text{I}(^2P_{3/2})$ , respectivamente. Los resultados muestran que mientras que el tiempo de reacción del canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  no cambia con la excitación vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ , aquel canal que correlaciona con la formación de  $\text{I}(^2P_{3/2})$  aumenta a medida que aumenta la excitación vibracional del fragmento  $\text{CH}_3$ . Este efecto se ha explicado en términos de los acoplamientos entre modos vibracionales de la molécula de  $\text{CH}_3\text{I}$ , que afectan de diferente manera a los fragmentos metilo obtenidos en distintos estados vibracionales a través de la transición no adiabática desde el estado  $^3Q_0$  al estado  $^1Q_1$ .

- 
- ♦ Se ha estudiado la dinámica de fotodisociación de  $\text{CH}_3\text{I}$ , así como de su variante isotópica,  $\text{CD}_3\text{I}$ , en la banda *A*, utilizando un esquema bombeo-sonda a 267.3 nm y 802 nm, respectivamente, donde tanto las moléculas de ión padre, como los fragmentos  $\text{CH}_3^+/\text{CD}_3^+$  y  $\text{I}^+$  han sido ionizados no resonantemente mediante el pulso láser de IR. Las imágenes de  $\text{CH}_3^+/\text{CD}_3^+$  han mostrado un incremento de intensidad en determinadas estructuras, similares a las observadas a tiempos asintóticos, tanto en cuanto a energías cinéticas como anisotropías y *ratios*. Con estos resultados se ha propuesto un mecanismo de reacción basado en la absorción simultánea de fotones de 267.3 nm y 802 nm en las proximidades de tiempo cero que depende de la configuración del enlace C–I a lo largo de la coordenada de reacción en las superficies de energía potencial de la banda *A*. Este estudio ha demostrado que la combinación de pulsos láser en la región del UV y del IR con técnicas de imágenes de iones, es una técnica adecuada para el estudio de la dinámica de fotodisociación de especies transitorias y productos finales de moléculas poliatómicas.
  
  - ♦ Se ha estudiado el proceso de fotodisociación en tiempo real del dímero  $(\text{CH}_3\text{I})_2$  en la banda *A* a 267.3 nm mediante un esquema de bombeo y sonda detectando imágenes de los fragmentos  $\text{CH}_3$  y  $\text{I}$  por ionización multifotónica resonante REMPI (2+1), lo cual ha permitido obtener información acerca de las anisotropías de los canales involucrados en la fotodisociación del *cluster*, *ratios* entre dichos canales, energía cinéticas y tiempos de reacción, siendo ésta medida el resultado fundamental del trabajo con agregados. En función de los resultados obtenidos en la detección de fragmentos  $\text{CH}_3$  en distintos estado vibracionales, donde los  $\text{CH}_3$  que se forman en correlación con  $[\text{I}(^2P_{3/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  se retrasan a medida que aumenta la energía vibracional del fragmentos  $\text{CH}_3$ , y aquellos obtenidos para el átomo de yodo, para el cual se ha observado una desactivación de los átomos con excitación espín-órbita  $\text{I}^*(^2P_{1/2})$  mediante colisiones *intracluster*, se ha propuesto un mecanismo de reacción compuesto por dos etapas de reacción: la primera en la que se obtienen fragmentos  $\text{CH}_3$  (en distintos grados de excitación vibracional) en correlación con  $[\text{I}(^2P_{3/2})/\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  y la segunda en la que el complejo  $[\text{I}(^2P_{3/2})/\text{I}^*(^2P_{1/2})\cdots\text{CH}_3\text{I}]^\ddagger$  se rompe con la consecuente formación de  $\text{CH}_3\text{I}$  y átomos de yodo en el estado fundamental, tras un proceso que tiene lugar en el orden de los picosegundos.

## Lista de publicaciones relacionadas con la Tesis Doctoral

- ◆ R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Durá, L. Bañares. *Femtosecond multichannel photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I from the A band by velocity map imaging*. Journal of Chemical Physics, **126**, 021101(2007).
- ◆ R. de Nalda, J. Durá, A. García-Vela, J. G. Izquierdo, J. González-Vázquez, L. Bañares. *A detailed experimental and theoretical study of the femtosecond A-band photodissociation of CH<sub>3</sub>I*. Journal of Chemical Physics, **128**, 244309 (2008).
- ◆ J. Durá, R. de Nalda, J. Alvarez, J. G. Izquierdo, G. A. Amaral, L. Bañares. *Femtosecond Transition-State Imaging of the A-Band CH<sub>3</sub>I Photodissociation*. ChemPhysChem, **9**, 1245 (2008).
- ◆ J. Durá, R. de Nalda, G. A. Amaral, L. Bañares. *Imaging Transient species in the femtosecond A-band photodissociation*. Journal of Chemical Physics, **131**, 134311, (2009).
- ◆ J. Durá, R. de Nalda, V. Lorient, L. Bañares. *Real-time observation of a two-stage sequential dissociation process in (CH<sub>3</sub>I)<sub>2</sub>*. En preparación.

---

## Contribuciones a congresos relacionados con la Tesis Doctoral

- ◆ **Autores:** J. Durá, J. G. Izquierdo, R. de Nalda, L. Bañares.  
**Título:** *Velocity map imaging experiments on ultrafast photodissociation dynamics.*  
**Tipo de Contribution:** Poster  
**Congreso:** Tulip Summer School. Modern Developments in Spectroscopy.  
**Lugar de celebración:** Noordwijk, The Netherlands  
**Fecha:** 26-29 Abril 2006
  
- ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, L. Bañares.  
**Título:** *Lifetime measurements of dioxoborane derivatives molecular probes by fluorescence up conversion.*  
**Tipo de Contribution:** Poster  
**Congreso:** Summer School on Ultrafast Reaction Dynamics and application, European Science Foundation, DYNA program.  
**Lugar de celebración:** Vilamoura, Portugal  
**Fecha:** 1-4 Junio 2006
  
- ◆ **Autores:** J. G. Izquierdo, R. de Nalda, J. Durá, L. Bañares.  
**Título:** *Femtosecond clocking of CH<sub>3</sub>I photodissociation by velocity map imaging.*  
**Tipo de Contribution:** Oral  
**Congreso:** IBER2006- 8<sup>th</sup> Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics.  
**Lugar de celebración:** Aranjuez, España  
**Fecha:** 31 Agosto - 4 Septiembre 2006

- 
- ◆ **Autores:** J. G. Izquierdo, J. Durá, R. de Nalda, G. A. Amaral, F. Ausfelder, L. Bañares.  
**Título:** *Ultrafast photodissociation dynamics by velocity map imaging.*  
**Tipo de Contribution:** Oral  
**Congreso:** 232<sup>nd</sup> American Chemical Society National Meeting.  
**Lugar de celebración:** San Francisco, EE.UU  
**Fecha:** 10-14 Septiembre 2006
  
  - ◆ **Autores:** R. de Nalda, J. G. Izquierdo, J. Durá, L. Bañares  
**Título:** *A femtosecond imaging stopwatch for the bond breakage of a polyatomic molecule*  
**Tipo de Contribution:** *presentación oral*  
**Congreso:** ECAMP09 9th European Conference on Atoms, Molecules and Photons  
**Lugar de celebración:** Creta, Grecia,.  
**Fecha:** 6-11 Mayo 2007
  
  - ◆ **Autores:** J. Durá, J. G. Izquierdo, L. Bañares, J. Álvarez, R. de Nalda  
**Título:** *Femtosecond transition state imaging of A band CH<sub>3</sub>I photodissociation*  
**Tipo de Contribution:** *poster*  
**Congreso:** *Femtochemistry and Femtobiology 9*  
**Lugar de celebración:** Oxford, Reino Unido.  
**Fecha:** 22-26 Julio 2007
  
  - ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, A.García-Vela, J. G. Izquierdo, G. A. Amaral, L. Bañares  
**Título:** *Unraveling the photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I by femtosecond ion imaging*  
**Tipo de Contribution:** *poster*  
**Congreso:** *Gordon Research Conference on Atomic and Molecular Interactions*  
**Lugar de celebración:** New London, EE. UU.  
**Fecha:** 5-11 Julio 2008



- ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, J. G. Izquierdo, A. García-Vela, G. A. Amaral, L. Bañares.  
**Título:** *Unraveling the real-time photodissociation dynamics of CH<sub>3</sub>I by femtosecond ion imaging.*  
**Tipo de Contribution:** Oral  
**Congreso:** IBER2008- 9<sup>th</sup> Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics.  
**Lugar de celebración:** Capuchos, Portugal.  
**Fecha:** 7-8 Septiembre 2008
  
- ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, J. G. Izquierdo, A. García-Vela, G. A. Amaral, L. Bañares.  
**Título:** *Dinámica de fotodisociación en tiempo real de CH<sub>3</sub>I medida con pulsos láser de femtosegundos y VMI.*  
**Tipo de Contribution:** Oral  
**Congreso:** I Jornada de Jóvenes investigadores en Física Atómica y Molecular.  
**Lugar de celebración:** Madrid, España.  
**Fecha:** 12 Diciembre 2008
  
- ◆ **Autores:** R. de Nalda, J. Durá, J. G. Izquierdo, G. Amaral, L. Bañares.  
**Título:** *Imaging real time bond breaking in molecules and clusters.*  
**Tipo de Contribution:** Oral  
**Congreso:** Ultrafast dynamic imaging of matter II.  
**Lugar de celebración:** Isla de Ischia, Nápoles, Italia.  
**Fecha:** 30 Abril – 4 Mayo 2009
  
- ◆ **Autores:** G. Gitzinger, M. E. Corrales, J. Durá, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares.  
**Título:** *Femtosecond studies of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I via the B-band.*  
**Tipo de Contribution:** Poster  
**Congreso:** Ultrafast dynamic imaging of matter II.  
**Lugar de celebración:** Isla de Ischia, Nápoles, Italia.  
**Fecha:** 30 Abril – 4 Mayo 2009

- 
- ◆ **Autores:** G.A. Amaral, M.E. Corrales, J. Durá, G. Gitzinger, R. de Nalda, L. Bañares.  
**Título:** *Femtosecond studies of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I via the B-band.*  
**Tipo de Contribution:** Poster  
**Congreso:** 30<sup>th</sup>. International Symposium on Free Radicals.  
**Lugar de celebración:** Savonlinna, Finlandia.  
**Fecha:** 25 - 30 Julio 2009
  
  - ◆ **Autores:** M. E. Corrales, G. Gitzinger, J. Durá, G. A. Amaral, R. de Nalda, L. Bañares  
**Título:** *Femtosecond studies of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I via the B band*  
**Tipo de Contribution:** poster  
**Congreso:** 10<sup>th</sup> Iberian Joint Meeting on Atomic and Molecular Physics (IBER2009)  
**Lugar de celebración:** Santiago de Compostela, España.  
**Fecha:** 12-15 Julio 2009
  
  - ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, J. G. Izquierdo, G. A. Amaral, L. Bañares  
**Título:** *Imaging the femtochemistry of CH<sub>3</sub>I*  
**Tipo de Contribution:** conferencia invitada  
**Congreso:** 18<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop (LPHYS09)  
**Lugar de celebración:** Barcelona, España  
**Fecha:** 13-17 Julio 2009
  
  - ◆ **Autores:** J. Durá, R. de Nalda, J. G. Izquierdo, G. A. Amaral, L. Bañares  
**Título:** *Imaging the femtosecond photochemistry of CH<sub>3</sub>I*  
**Tipo de Contribution:** conferencia invitada  
**Congreso:** XXIV International Conference in Photochemistry (ICP2009)  
**Lugar de celebración:** Toledo, España.  
**Fecha:** 19-24 Julio 2009

